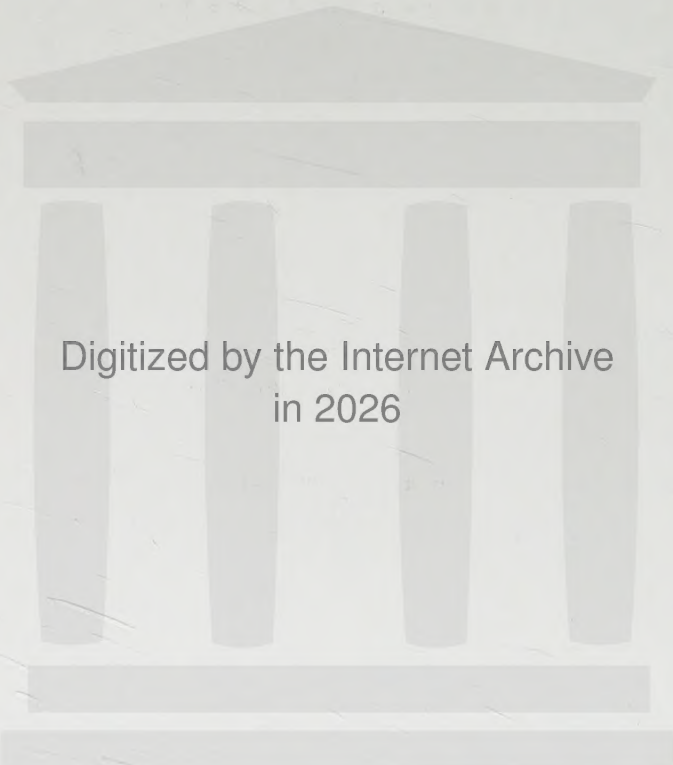


Über die innere Rotation
des Ferrocens und seiner
Halogenderivate

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Wucherpfennig
aus Berlin

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550805_0079

Über die innere Rotation
des Ferrocens und seiner
Halogenderivate

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Wucherpfennig
aus Berlin



1. Referent: Prof. Dr. R. Riemschneider

2. Referent: Prof. Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 14.V.1964

Tag der Promotion: **29. JULI 1964**

Über die innere Rotation
des Ferrocens und seiner
Halogenderivate

Die vorliegende Arbeit wurde von mir auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. R.Riemschneider, Direktor des Instituts für Biochemie der Freien Universität Berlin, angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. R.Riemschneider, für sein der Arbeit entgegengebrachtes Interesse, für wertvolle Anregungen und die Bereitstellung der notwendigen Mittel herzlich zu danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

Inhaltsübersicht

Einleitung und Problemstellung	1
Allgemeiner Teil	
Die Eigenschaften des Ferrocenmoleküls	3
Innere Rotation	9
Theorie der Dipolmomente und ihre Anwendung auf Moleküle mit innerer Rotation	11
Diskussion gemessener Dipolmomente disubstitu- ierter Ferrocene	19
Die intramolekularen Kräfte zwischen nicht anein- ander gebundenen Atomen	24
Die Abstoßungs- und Dispersionskräfte	25
Die elektrostatischen Pol- und Induktions- kräfte	29
Die Deformation des Moleküls	36
Spezieller Teil	
Die Darstellung der Halogenferrocene und die Messung der Dipolmomente	38
Diskussion der gemessenen Dipolmomente	51
Die Berechnung der Potentialkurven der inneren Rotation	
1. Die Molekülgeometrie	56
2. Die Abstoßungs- und Dispersionsenergie (sterische Energie)	57

3. Die elektrostatischen Pol- und Induk- tionskräfte	65
4. Der Einfluß der Deformation des Moleküls	76
5. Die Potentialkurven der Ferrocene	81
Zusammenfassung	91
Literaturverzeichnis	92

Einleitung und Problemstellung

Im Rahmen der an unserem Institut durchgeführten Untersuchungen [1-7] über Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen und deren Stereochemie stießen wir zwangsläufig auf die Frage der Drehbarkeit der Cyclopentadienylringe in derartigen Molekülen. Für das Ferrocen scheint erwiesen, daß die Ringe überhaupt gegeneinander drehbar sind, doch finden sich keine begründeten Angaben darüber, ob die Drehung frei oder mehr oder weniger stark behindert ist. Es erschien uns daher wünschenswert, dieses Problem näher zu untersuchen.

Eine Möglichkeit für eine derartige Untersuchung bietet die Bestimmung der Dipolmomente geeigneter disubstituierter Ferrocene, die in jedem Ring einen polaren Substituenten tragen. Im Verlauf einer inneren Rotation ändert sich das Gesamtdipolmoment sehr stark. Ist die Rotation frei, so ist das leicht berechenbare Gesamtmoment unabhängig von der Temperatur. Bei gehinderter Rotation wird die Häufigkeit der einzelnen Rotationsformen nach dem Boltzmann'schen e-Satz von ihrer Energie bestimmt. Bei Änderung der Temperatur ändern sich die Häufigkeiten und damit das Gesamtmoment. Unter Voraussetzung der ungefähren Form der Potentialkurve lassen sich aus dem gemessenen Dipolmoment und seiner Temperaturabhängigkeit für die Potentialkurve charakteristische Energiewerte berechnen, aus denen man Aufschlüsse über die Wechselwirkung der beiden Cyclopentadienylringe und damit über das Ausmaß der Rotationsbehinderung erhält.

Die polaren Substituenten des Ferrocens sollen ein hohes Bindungsmoment besitzen, dessen Richtung unabhängig von einer eventuellen Rotation des Substituenten sein muß. Damit scheiden gewinkelte Gruppen, wie z.B. Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Carbonyl- und Aminogruppen, aus. Dinitroferrocen ist noch nicht dargestellt worden, so daß lediglich Halogen- und Cyansubstituenten die angegebenen Bedingungen erfüllen. Bei Anwesenheit von zwei Cyangruppen im Molekül ist mit einer starken Polarisierung der π -Elektronen des einen Substituenten durch das hohe Bindungsmoment des zweiten und umgekehrt zu rechnen, so daß die Dihalogenferrocene am geeignetsten erscheinen.

Andererseits sollte untersucht werden, ob auf Grund der bestehenden Vorstellungen über die Natur der intramolekularen Kräfte eine theoretische Berechnung der Wechselwirkungen zwischen den beiden Ringen des Ferrocens bzw. seiner Halogenderivate möglich ist. Bei Athanderivaten haben derartige Berechnungen zu gewissen Erfolgen geführt, so daß eine Anwendung auf das Ferrocen gerechtfertigt schien.

Allgemeiner Teil

Die Eigenschaften des Ferrocenmoleküls.

Vom Augenblick seiner Entdeckung [8,9] an hat das Eisendicyclopentadienyl $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ („Ferrocen“) wegen seiner ungewöhnlichen Eigenschaften großes Interesse erregt. Ungewöhnlich ist schon die Leichtigkeit, mit der sich diese erste bekannte metallorganische Eisenverbindung nicht nur aus Cyclopentadienylmagnesiumhalogenid und Eisensalzen [4,8], sondern sogar aus gasförmigem Cyclopentadien und Eisenpulver [9] oder Eisensalzen [3] bildet.

Das chemische Verhalten [10] ist geprägt durch große Beständigkeit (außer gegen stärkere Oxydationsmittel) und ausgesprochen aromatisches (oder besser „hyperaromatisches“) Verhalten bei der Acylierung, Metallierung, Arylierung und Mannich-Reaktion. Durch Messung der relativen Acetylierungsgeschwindigkeit [10a] und der Dissoziationskonstanten der Ferrocenmono- und -dicarbonsäure [10d,11] läßt sich zeigen, daß die das aromatische Verhalten bedingende π -Elektronendichte im Ferrocen größer sein müßte als im Benzol.

Dieses Reaktionsverhalten ist mit der ursprünglich angenommenen [8] Struktur eines langgestreckten, kovalent-ionischen Dicyclopentadienyleisens (Abb. 1) völlig unvereinbar, läßt sich aber durch die inzwischen als richtig erkannte „Sandwich“- oder „Doppelkegel“-Struktur erklären [12]. Diese Struktur ergibt sich aus der

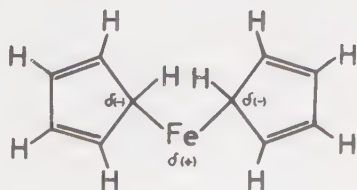


Abb. 1

Ursprüngliche Formulierung
des Ferrocens

Röntgenstrukturanalyse [13-16] des kristallisierten Ferrocens, der Elektronenbeugung an Ferrocendampf [17-19], der Analyse des Schwingungsspektrums [20-25] und dem Mößbauerspektrum [26]: Abb. 2.

Insbesondere die Kraftkonstanten der C-H- und C-C-Bindungen und die Bindungslänge C-C stimmen fast genau mit den entsprechenden Werten des Benzols überein und stützen so den schon chemisch festgestellten aromatischen Charakter des Ferrocens.

Bei einer kritischen Betrachtung der Struktur des Ferrocens taucht sofort die Frage nach der inneren Beweglichkeit des Moleküls auf. Ist das Molekül völlig starr oder können sich die beiden Ringe um die Längsachse des Prismas gegeneinander drehen? Wenn ja - müssen bei dieser Drehung Energieschwellen überwunden werden (gehinderte Rotation) oder nicht (freie Rotation), wie groß sind diese Energieschwellen und bei welcher Stellung der Ringe treten sie auf?

Eine Antwort auf diese Frage sollte man zuerst von der theoretischen Chemie auf Grund einer Theorie über die Art der Bindung zwischen dem Eisen und den Ringen erwarten. Diese Theorie müßte nicht nur Existenz und Eigenschaften des Ferrocens selbst, sondern auch die der übrigen Metallcyclopentadienyle, Metall-

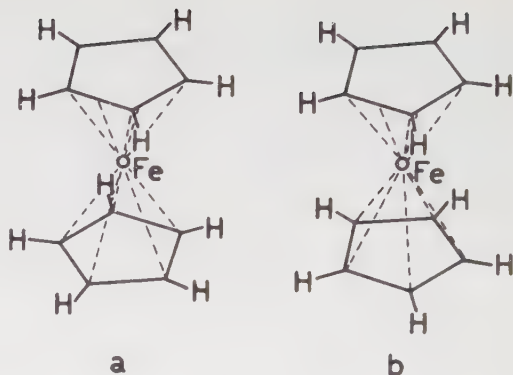


Abb. 2

Prismatische (a) und antiprismatische (b) Sandwichstruktur des Ferrocens

cyclopentadienylcarbonyle und -nitrosyle, der Metallaromatenkomplexe [27] und möglichst auch die der Metallolefinkomplexe [28] erklären. Dieser weitgespannte Rahmen wird allerdings von den wenigsten Bearbeitern ausgefüllt. Bei der Erklärung der Eisen-Ring-Bindung des Ferrocens stehen sich zwei Auffassungen gegenüber:

Einmal wird eine gleichmäßige koordinative Bindung aller 3 π -Elektronenpaare jedes Ringes an ein zentrales Eisen(II)ion angenommen [10b,13,29], das damit die Elektronenkonfiguration eines Edelgases erreicht.

Die zweite Auffassung [15,30] erklärt die Bindung durch je eine einfache Kovalenz zwischen dem Eisenatom und einem Ring als Ganzem, während je 4 π -Elektronen in jedem Ring verbleiben und für das aromatische Verhalten verantwortlich sind.

Beide Auffassungen stimmen darin völlig überein, daß die elektronische Struktur der Bindung zwischen dem Eisenatom und den Ringen k e i n e Behinderung der Rotation erzeugt. Eine derartige Behinderung könnte dann nur von der gegenseitigen Wechselwirkung der beiden Ringe verursacht werden. In dieser Beziehung besteht eine Analogie zum Äthan: die C_5H_5 -Ringe entsprechen den sich gegenseitig abstoßenden CH_3 -Gruppen, und die Ring-Fe-Ring-Bindung der C-C-Bindung, die ebenfalls keine elektronische Behinderung der freien Rotation kennt.

Die Rotationsbehinderung wird bestimmt von der Potentialkurve, der Abhängigkeit der (inneren) Energie E vom Rotationswinkel φ . Der Rotationswinkel ist ein Maß für die gegenseitige Verdrehung der beiden drehbaren Gruppen um ihre gemeinsame Drehachse ($0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$); $\varphi = 0^\circ$ entspreche der prismatischen

Konformation (Abb. 2a), $\varphi = 36^\circ$ der antiprismatischen Konformation (Abb. 2b). Bei disubstituierten Ferrocenen ist φ

gleich dem Winkel zwischen den Substituenten. Für Ferrocen selbst sind φ und $\varphi +$

$\frac{2n\pi}{5}$ identisch: Drehachse = fünffache Achse. Die Potentialkurve des Ferrocens (und

seiner Monosubstitutionsprodukte) hat das Aussehen der Abb. 3. Dabei bleibt zunächst

neben der Höhe ΔE der die Ro-

tation behindernden Energieschwellen noch die Zuordnung der Maxima bzw. Minima zu bestimmten Werten des Rotationswinkels offen. Die Größe von ΔE bestimmt die Art der Rotation: Ist ΔE von der Größenordnung der mittleren thermischen Energie $1/2 RT$ einer inneren Rotation, so liegt freie Rotation vor, bei größerem ΔE behinderte Rotation. Ist ΔE größer als etwa 18-20 kcal [31], so lassen sich bei geeigneter Substitution Atropisomere isolieren, das Molekül ist dann nahezu starr. Für den Zahlenwert von ΔE im Ferrocen ist bisher nur - allerdings ohne Angabe von Gründen - angegeben worden [32], daß er zwischen den entsprechenden Werten des Äthans (2,8 kcal) und des Biphenyls (3,9 kcal) läge.

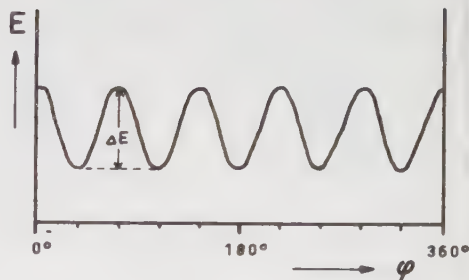


Abb. 3

Schematische Potentialkurve des Ferrocens und der monosubstituierten Ferrocene

Die Zuordnung der Energiemaxima zu $\varphi = 0$ bzw. $\varphi = \frac{4n\pi}{5}$ folgt aus der Röntgenstrukturanalyse, die für kristallisiertes Ferrocen die antiprismatische Form (Abb. 2b) sicherstellt. Eine erhebliche Verschmierung [15] der C-Atome deutet allerdings auf

kräftige Torsionsschwingungen um die fünfzählige Achse hin. Die höheren Homologen des Ferrocens, Ruthenocen [33] und Osmocen [34], besitzen im Kristall dagegen die prismatische Form, die eine günstigere Packung der Moleküle im Kristall erlaubt. Es scheint, daß bei dem kürzeren Ringabstand von $3,33 \text{ \AA}$ im Ferrocen die Abstoßung der Ringe überwiegt und die antiprismatische Stellung mit der energetisch ungünstigeren Packung der Moleküle erzwingt, während beim Ruthenocen und Osmocen (Ringabstände $3,68$ bzw. $3,71 \text{ \AA}$) die Anziehung der Ringe überwiegt. Da die Vergrößerung des Ringabstandes von $3,3$ auf $3,7 \text{ \AA}$ nicht sehr groß ist, kann auch die Abstoßung der Ringe im Ferrocen (und damit die Hinderungsenergie ΔE) nicht sehr groß sein.

Die Elektronenbeugung [17] an Ferrocendampf bei 400° ergibt freie Rotation der Ringe. Die Untersuchung der magnetischen Kernresonanz [35] an Kristallen von Ferrocen und seinen Derivaten ergibt ebenfalls deutliche Hinweise auf die (behinderte) Rotation der Ringe.

Auf chemischem Wege läßt sich beweisen, daß die Energieschwellen ΔE klein genug sind, um (bei Zimmertemperatur in Lösung) eine rasche Einstellung des Konformationsgleichgewichtes zu erlauben. Aus der Zahl und dem Verhalten der bei mehrfacher Substitution mit kleinen Gruppen (Methyl-, Äthyl- und Acetylgruppen) auftretenden Isomeren [36] folgt, daß die Ringe gegeneinander drehbar sind und keine Atropisomerie auftritt. Die Energieschwellen der inneren Rotation müssen damit auf jeden Fall kleiner als etwa 20 kcal sein.

Faßt man die bisherigen Ergebnisse zusammen, so erscheint es als sicher, daß die Ringe im Ferrocen gegeneinander drehbar

sind. Die Höhe der die Rotation eventuell behindernden Energieschwellen ist nicht bekannt, kann aber nicht sehr groß sein.

Innere Rotation.

Das allgemeine Problem der Rotation um Einfachbindungen, insbesondere um C-C-Bindungen, ist in den letzten 20-25 Jahren sehr ausführlich behandelt worden [37,38], ohne daß man es als gelöst betrachten könnte. Experimentell (thermodynamisch, aus dem Dipolmoment, durch Elektronenbeugung, aus den Schwingungs-, Mikrowellen- und kernmagnetischen Resonanzspektren und der Schalldispersion) können die Höhen der Potentialschwellen und die Energiedifferenzen der Minima ermittelt werden. Die Schwellenenergien sind, je nach der Methode, mit systematischen Fehlermöglichkeiten behaftet, wie der unbekannten Krümmung am Potentialminimum usw. Bei der am häufigsten angewandten thermodynamischen Methode [39] sind die Werte nur dann eindeutig, wenn nur eine einzige Rotationsachse mit symmetrischer Potentialkurve vorhanden ist. Andernfalls ergeben sich schwer deutbare Mittelwerte der verschiedenen Potentialschwellen. Wesentlich zuverlässiger sind (bei unsymmetrischen Potentialkurven) die Energiedifferenzen der Potentialminima, die in diesen Fällen die einzigen gesicherten Werte der Potentialkurve sind.

Valenztheoretisch lassen sich bis heute die Energieschwellen der inneren Rotation nicht völlig erklären [38,40]. Die verschiedenen Ansätze ergeben quantitativ nur Bruchteile der beobachteten Hinderungsenergien und z.T. sogar eine falsche Zuordnung der stabileren Formen. Andererseits hat man durch halbempirische Berechnung von Energieschwellen [31,41,42], Energiedifferenzen von Rotationsisomeren (entsprechend den Potentialminima) [43,44] und ganzen Potentialkurven [45-47] beträchtliche Erfolge erzielt. Diese Versuche ergeben ein anschauliches Bild der möglichen Ursachen der Rotationsbehinderung und ihrer zahl-

lenmäßigen Auswirkung. Berücksichtigt wurden dabei die sterischen Abstoßungskräfte zwischen nicht aneinander gebundenen Atomen, Dispersionskräfte und elektrostatische Kräfte zwischen Dipolen. Die Berechnung beruht auf einer Reihe von Modellvorstellungen, die naturgemäß nur eine Näherung der tatsächlichen Verhältnisse im Molekül darstellen. Dadurch ist von vornherein keine völlige quantitative Übereinstimmung zu erwarten, doch sind die Ergebnisse überraschend gut. Das berechtigt zu der Hoffnung, daß auch beim Ferrocen eine derartige Berechnung der Energieschwellen der Rotation Erfolg haben könnte.

Theorie der Dipolmomente und ihre Anwendung auf Moleküle mit innerer Rotation.

Die einfachste und bei weitem am häufigsten benutzte Methode der Messung von Dipolmomenten [48] geht auf die Gleichung von Clausius-Mosotti-Debye zurück:

$$(1) \quad P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = P_E + P_A + P_O$$

$$= \frac{4\pi}{3} N_L (\alpha_E + \alpha_A + \frac{\mu^2}{3kT})$$

P = Molpolarisation
 P_E = Elektronenpolarisation
 P_A = Atompolarisation
 P_O = Orientierungspolarisation
 α = Polarisierbarkeit
 ϵ = Dielektrizitätskonstante (DK)
 μ = Dipolmoment
 M = Molgewicht
 d = Dichte

Unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes wird die vorher unpolare Probe zu einem elektrischen Dipol. Diese Polarisation hat drei Ursachen, entsprechend den drei Gliedern der Gleichung (1), die sich durch ihre Abhängigkeit von der Frequenz des äußeren Feldes unterscheiden lassen:

1. Die Elektronenpolarisation.

Das elektrische Feld F bewirkt eine Verschiebung der äußeren Elektronen, es induziert ein Dipolmoment $\mu_E = \alpha_E \cdot F$. Die Elektronen besitzen eine sehr kleine Trägheit und folgen dem Feld, solange dessen Frequenz kleiner ist als die Eigenfrequenzen der Elektronen, die etwa bei 10^{15} s^{-1} liegen.

2. Die Atompolarisation.

Das elektrische Feld bewirkt eine Verschiebung der Atomkerne gegeneinander und erzeugt das Moment $\mu_A = \alpha_A \cdot F$. Die Atome besitzen eine größere Trägheit und folgen den Änderungen des Feldes bis zu Frequenzen von etwa $10^{14} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$, entsprechend den Frequenzen der Gerüstschwingungen. Elektronen- und Atompolarisation werden auch als Verschiebungs-

polarisation zusammengefaßt.

3. Die Orientierungspolarisation.

Das elektrische Feld bewirkt bei Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment eine Ausrichtung der Dipolachsen gegen die Wärmebewegung. Die molekularen Dipole haben eine große Trägheit, ihre Relaxationszeiten betragen $10^{-8} - 10^{-11}$ s, entsprechend Frequenzen von $10^8 - 10^{11}$ s $^{-1}$.

Besitzt das elektrische Wechselfeld eine genügend hohe Frequenz, etwa sichtbares Licht mit $\nu \approx 5 \cdot 10^{14}$, so wird nur die Elektronenpolarisation wirksam. Einsetzen der Maxwell'schen Beziehung $\epsilon = n^2$ in (1) gibt die Lorentz-Lorenz-Gleichung

$$(2) \quad \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_L \cdot \alpha_E = P_E \quad \begin{array}{l} n = \text{Brechungsindex} \\ n_{\infty} = \text{auf } \lambda = \infty \text{ extrapolierter} \\ \text{Brechungsindex} \end{array}$$

Den Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ bezeichnet man als Molrefraktion R, so daß (2) geschrieben werden kann

$$(2a) \quad R_{\infty} = P_E$$

Zur Bestimmung von P_E müßte man den Brechungsindex aus Messungen bei verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Lichtes auf unendliche Wellenlänge extrapolieren.

Bei Frequenzen $\nu < 10^{13}$ s $^{-1}$ wird zusätzlich die Atompolarisation erfaßt, es gilt entsprechend

$$(2b) \quad \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_L (\alpha_E + \alpha_A) = P_E + P_A,$$

d.h. der Brechungsindex n müßte hier aus Messungen über den ganzen infraroten Spektralbereich auf unendliche Wellenlänge extrapoliert werden. Diese Messungen sind so aufwendig, daß sie bis jetzt nur für ganz wenige Fälle durchgeführt worden

sind. Bei unpolaren Molekülen gilt natürlich einfach $P_A = P - P_E$. Erfahrungsgemäß ist $P_A < P_E$, so daß eine Vernachlässigung bei Molekülen mit einem größeren Dipolmoment, bei denen wiederum $P_E < P_0$ ist, nicht ins Gewicht fällt. Oft wird P_A näherungsweise dadurch berücksichtigt, daß für P_A ein fester Bruchteil von P_E - etwa $P_A = 0,05 P_E$ bis $0,15 P_E$ - angesetzt wird oder noch einfacher, da die im sichtbaren Licht der Na-D-Linie gemessene Refraktion R_D etwas größer als R_0 ist, angenommen wird

$$(2c) R_D = P_E + P_A.$$

Um auch die Orientierung der permanenten Dipole zu erfassen, muß die Frequenz des Feldes kleiner als die reziproke Relaxationszeit $\frac{1}{\tau_0}$ sein, d.h. $\nu < 10^8 \text{ s}^{-1}$. Praktisch benutzt man Frequenzen im Radiowellenbereich von einigen kHz bis MHz, d.h. $10^3 - 10^6 \text{ s}^{-1}$. Die Dielektrizitätskonstante ϵ wird gemessen durch die Änderung der Kapazität $C = C_0 \cdot \epsilon$ eines Kondensators mit dem Versuchsmedium als Dielektrikum.

Die Gleichung (1) gilt streng für Gase und mit guter Näherung für verdünnte Lösungen polarer Stoffe in unpolaren Lösungsmitteln. Für konzentrierte Lösungen und reine Dipolflüssigkeiten versagt die einfache Gleichung (1), hier muß die Theorie erweitert werden [49], um Übereinstimmung mit den Dipolmomenten im Gaszustand bzw. in verdünnten Lösungen zu erhalten.

Bei Gasen mit konstantem Dipolmoment läßt sich dieses einfach aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bestimmen:

$$(3) \quad (\epsilon - 1) \frac{M}{d} = \text{const.} + 4\pi N_L \frac{\mu^2}{3kT} \quad \text{da für Gase } \epsilon \approx 1.$$

Auf die verdünnte Lösung eines polaren Stoffes in einem unpolaren Lösungsmittel läßt sich ein der Gleichung (3) analoges Verfahren nicht mehr anwenden, da bei kondensierten Phasen die Temperaturabhängigkeit der DK komplizierter als bei einem idealen Gas ist. Man mißt daher die DK bei einer Temperatur und ermittelt, wie oben angedeutet, $P_E + P_A$ gesondert. Dabei muß man die Gültigkeit der Mischungsregel voraussetzen:

$$P = x_1 P_1 + x_2 P_2 \quad \text{bzw.}$$

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2$$

x = Molenbruch

1 = gelöster Stoff

2 = Lösungsmittel

Einsetzen in (1) ergibt:

$$(4) \quad \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d} = x_1 (P_{E1} + P_{A1} + \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu_1^2}{kT}) + x_2 \frac{\epsilon_2-1}{\epsilon_2+2} \frac{M_2}{d_2}$$

Von dieser Gleichung gehen alle dielektrischen Bestimmungsmethoden eines Dipolmomentes in Lösung aus.

Wichtig ist bei der Benutzung von (4) die Wahl des Lösungsmittels. Erfahrungsgemäß weichen die in Lösung gemessenen Dipolmomente mehr oder weniger von den in der Gasphase bestimmten ab, die Werte in Lösung sind kleiner als die in der Gasphase. Diese Abweichung, deren Ursache nur z.T. in der beschränkten Gültigkeit von (1) für kondensierte Phasen liegt, wird umso größer, je größer die Dielektrizitätskonstante und die Donatorenstärke des Lösungsmittels werden. Infolgedessen geben Paraffine (Hexan, Heptan und höhere homologe) und, in zweiter Linie, halogenierte Paraffine (besonders CCl_4) die besten Ergebnisse, d.h. die kleinsten Abweichungen von den Gaswerten. Diese Abweichungen sind größer bei aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol) und sehr groß bei Verbindungen mit großer Donatorenstärke (hoher Basizität) wie Dioxan.

Die einfache Gleichung (3) versagt bei Gasen [46,50], wenn die Gasmoleküle ein temperaturabhängiges Dipolmoment besitzen. In diesem Fall muß, wie bei Messungen in Lösung, P_E und P_A ermittelt werden. Ein temperaturabhängiges Dipolmoment tritt bei Molekülen mit mindestens 2 drehbaren polaren Gruppen auf, deren Drehung nicht frei, sondern durch Energieschranken behindert ist. Einfache Beispiele sind z.B. partiell halogenierte Äthane und höhere Alkane [37,43,44,46,51], Äther wie Dimethoxymethan [52] und Veratrol. Kompliziertere Fälle mit mehreren Drehachsen sind Glykole, Glykoläther und Halogenäther [53].

1,1'-Dihalogenerrocene besitzen nur eine (raumfeste) innere Drehachse, die Ring-Fe-Ring-Achse. Die Drehung des einen Ringes gegen den anderen um diese Achse wird gemessen durch den Rotationswinkel φ . Zu jedem φ gehört eine bestimmte Energie E , die Funktion $E(\varphi)$ stellt die Potentialkurve der inneren Rotation dar (Abb. 4). Die Häufigkeit, mit der ein Rotationswinkel vorkommt, hängt nach dem Boltzmann'schen e-Satz von der zugehörigen

Energie E ab. Die Häufigkeit der einzelnen Rotationswinkel mit ihren Dipolmomenten μ_φ bestimmt das beobachtbare mittlere Dipolmoment $\bar{\mu}$:

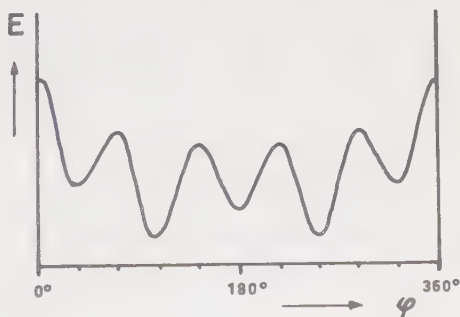


Abb. 4

Schematische Potentialkurve eines disubstituierten Ferrocens

$$(5) \quad \overline{\mu^2} = \frac{\int_0^{2\pi} \mu_\varphi^2 \cdot e^{-\frac{E(\varphi)}{RT}} d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{E(\varphi)}{RT}} d\varphi}$$

Vernachlässigt man eine gegenseitige elektrostatische Beeinflussung („Induktion“) der beiden C-Halogen-Dipole, wie es wegen des relativ großen Abstandes gerechtfertigt erscheint, so gilt für das Dipolmoment als Funktion von φ :

$$(6) \quad \mu_\varphi^2 = 2\mu_0^2(1 + \cos \varphi),$$

wobei für μ_0 , die Komponente des Einzelmomentes senkrecht zur Drehachse, zweckmäßigerweise das Moment des Monohalogenferrocens einzusetzen ist. Aus (5) und (6):

$$(7) \quad \overline{\mu^2} = 2\mu_0^2 \left(1 + \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \cdot e^{-\frac{E(\varphi)}{RT}} d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{E(\varphi)}{RT}} d\varphi} \right)$$

Zur leichteren Auswertung von (7) werden die Integrale im Sinne einer numerischen Integration ersetzt durch die Summierung der 10 Extremwerte des Potentials bei $\varphi = 0^\circ, 36^\circ, 72^\circ \dots$:

$$(7a) \quad \overline{\mu^2} = 2\mu_0^2 \left(1 + \frac{\sum \cos \varphi_i \cdot e^{-\frac{E(\varphi)}{RT}}}{\sum e^{-\frac{E(\varphi)}{RT}}} \right)$$

Praktisch bedeutet dies den Ersatz der Fläche unterhalb der Kurve durch die Summe der Flächen einer Reihe gleich breiter Rechtecke, deren Höhe jeweils dem Extremwert der Kurve entspricht: Abb. 5

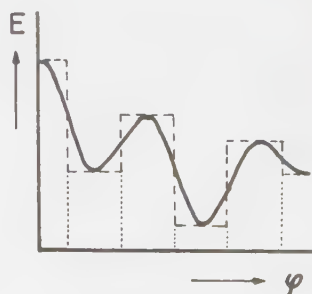


Abb. 5

Numerische Integration
der Potentialkurve

Im Aussehen der Potentialkurve $E(\varphi)$ sind zwei Extremfälle zu unterscheiden:

1. $E(\varphi) = \text{const.}$, die innere Energie ist unabhängig von der Verdrehung. Die innere Rotation ist frei, ihr Freiheitsgrad ist mit der Energie $1/2 RT$ voll angeregt. Das gemessene, temperaturunabhängige Dipolmoment beträgt

$$(8) \sqrt{\mu^2} = \mu_0 \sqrt{2}$$

Ein derartiger Fall liegt z.B. im 1.4-Dichlorbutin-(2) [54] vor. Darin äußert sich der Einfluß des größeren Abstandes der CH_2Cl -Gruppen gegenüber dem 1.2-Dichloräthan, das eine sehr beträchtliche Rotationsbehinderung aufweist [37]. Noch auffallender wird dieser Effekt bei einem Vergleich der Energieschwellen des Hexachloräthans ($\Delta E = 10,8 \text{ kcal}$) und des Hexachlordisilans ($\Delta E = 1 \text{ kcal}$) [55].

2. Die Maxima der Potentialkurve sind so hoch (einige kcal), daß ihre Besetzung gegenüber der der Minima vernachlässigt werden kann. Das System verhält sich dann wie ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Rotationsisomeren (entsprechend den Minima der Potentialkurve). Bei Biphenylderivaten z.B. können die Energiemaxima so hoch werden, daß eine präparative Isolierung der Rotationsisomeren (als optisch aktive Atropisomere) gelingt [41]; bei halogenierten Neopentanen [56] kann die gegenseitige Behinderung so groß werden, daß pro Drehachse nur ein besetztes Minimum auftritt, d.h. trotz Anwesenheit von zwei oder mehr Drehachsen wird das Dipolmoment wieder unabhängig von der Temperatur.

Befindet sich ein Molekül mit zwei drehbaren polaren Gruppen in einem Lösungsmittel gelöst, so wird eine Rotationsform mit

dem Dipolmoment μ_i gegenüber der Rotationsform mit $\mu = 0$ durch elektrostatische Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels um eine Energie ΔE_1 stabilisiert. Mit Benutzung des Onsager'schen Ansatzes für das Reaktionsfeld ergibt sich [57]

$$(9) \quad \Delta E_1 = - \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{\mu_i^2}{a^3} \quad \begin{array}{l} \epsilon = \text{DK des Lösungsmittels} \\ a = \text{Molekylradius} \end{array}$$

Um diesen Betrag müssen in Lösung ermittelte Energiewerte korrigiert werden, um die Energien des Gaszustandes zu erhalten.

Im Falle der Dihalogenferrocene wird (9) zu

$$(9a) \quad \Delta E_1 = - 2\mu_o^2 \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{(1 + \cos \varphi)}{a^3}$$

Diskussion gemessener Dipolmomente disubstituierter Ferrocene.

Untersuchungen über die Dipolmomente disubstituierter Ferrocene mit dem Ziel, Aufschluß über die Rotation der Ringe zu erhalten, sind bereits angestellt worden.

Richmond und Freiser [58] bestimmten bei 30° die Momente des Mono- und Diacetylferrocens in Benzol zu 3,02 bzw. 4,23 D. Das Moment μ_1 des Monoacetylferrocens ist etwas größer als das Moment des Acetophenons (2,88 D). Das Moment μ_2 des Diacetylferrocens ist ziemlich genau gleich dem für völlig freie Rotation sowohl der Acetylgruppen als auch der Fünfringe zu erwartenden: $\mu_2 \approx \sqrt{2} \mu_1$. Daraus schlossen die Autoren auf eine völlig freie Drehbarkeit um die Fe-Ring-Bindung. Gegen diese Interpretation des gemessenen Wertes von μ_2 lassen sich einige Einwände erheben.

1. Eine Carbonylgruppe an einem aromatischen Ring wird in die Mesomerie des aromatischen Systems einbezogen und bewirkt eine Erhöhung der Resonanzenergie: gesamte Resonanzenergie des Benzols 39 kcal, des Acetophenons 46 kcal [59]. Diese zusätzliche Resonanzenergie ΔE_R hängt vom Winkel α ab, den die C=O-Gruppe mit der Ebene des Ringes bildet:

$$\Delta E_R \approx \Delta E_R^0 \cdot \cos^2 \alpha \quad (\text{für kleine Winkel } \alpha)$$

Damit entsteht eine Behinderung der freien Rotation in Höhe von ΔE_R , d.h. beim Acetylbenzol von etwa 7 kcal. Dem entsprechend beträgt das Dipolmoment des p-Diacetylbenzols (in Benzol) nur 2,71 D, während sich für freie Drehbarkeit ein Moment von 3,53 D errechnen läßt. Ähnliches gilt für den Terephthalaldehyd, während Verbindungen wie Hydrochinon und seine Äther oder p-Phenylendiamin Momente besitzen, die

mit den für freie Drehbarkeit berechneten gut übereinstimmen. Von den beiden planaren Formen des p-Diacetylbenzols sollte die syn-Form ($\mu = 5,0$ D) durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine etwas höhere Energie als die anti-Form ($\mu = 0$) besitzen. Aus dem gemessenen Moment ergibt sich überschlagsmäßig $E_{\text{syn}} - E_{\text{anti}} \approx + 500$ cal. Beim Übergang vom aromatischen Benzol zum hyperaromatischen Ferrocen sollte dieser Doppelbindungscharakter der $C_{\text{ar}}-C=O$ - Bindung noch verstärkt werden. Die Acetyl-Gruppen der Acetylferrocene sind somit durch starke Kräfte in einer mit den Ringen koplanaren Lage fixiert.

2. Der Wirkungsradius einer Methylgruppe beträgt etwa $2,0 \text{ \AA}$ [60]; bei cis-Stellung besitzen beide Methylgruppen den gleichen Abstand wie die Fünfringe ($3,3 \text{ \AA}$), es muß eine erhebliche sterische Abstoßung auftreten. Noch stärker dürfte in der cis-Stellung die Dipolabstoßung der starken $C=O$ - Dipole sein. Die Summe der sterischen und Dipolabstoßung dürfte, in Analogie zu den Verhältnissen beim Dibromferrocen abgeschätzt, einige kcal erreichen. Damit ist auch um die Fe-Ring-Achse eine Rotationsbehinderung zu erwarten.

Eine Untersuchung aller denkbaren Möglichkeiten der Drehbarkeit ergibt folgende Fälle:

1. Völlig freie Drehbarkeit Fe-Ring (unwahrscheinlich, siehe oben)

a. mit völlig freier Drehbarkeit beider Acetylgruppen:

$$\mu_2^2 = 2\mu_1^2 \quad (\text{der von Richmond und Freiser angenommene Fall})$$

b. mit fixierter, koplanarer Lage der Acetylgruppen:

$$\mu_2^2 = 2\mu_1^2.$$

2. Keine freie Drehbarkeit Fe-Ring.

Für diese Fälle läßt sich lediglich ein Wert für den mittleren Rotationswinkel $\bar{\varphi}$ angeben:

a. Freie Drehbarkeit der Acetylgruppen:

$$\mu_2^2 = 2\mu_1^2(1 + \frac{1}{4}\cos\bar{\varphi}), \quad \bar{\varphi} = 94^\circ$$

b. Koplanar fixierte Acetylgruppen:

I. Acetylgruppen anti (Abb. 6a)

$$\mu_2^2 = 2\mu_1^2(1 + \cos\bar{\varphi}), \quad \bar{\varphi} = 91^\circ$$

II. Acetylgruppen syn (Abb. 6b)

$$\mu_2^2 = 2\mu_1^2[1 + \cos(\bar{\varphi} + 120^\circ)], \quad \bar{\varphi} = 331^\circ$$

Eine Entscheidung auf experimentellem Wege, welche der Möglichkeiten 1b oder 2b vorliegt, ob im Diacetylferrocen die Fünfringe völlig frei rotieren (1b) oder eine nennenswerte Rotationsbehinderung vorliegt (2b), wäre nur durch Messung der Temperaturabhängigkeit des

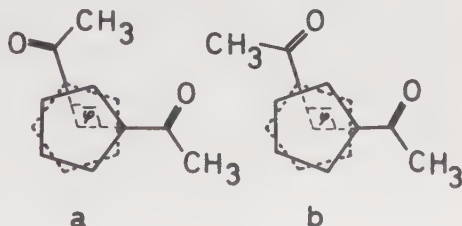


Abb. 6

Mögliche Konformationen des
Diacetylferrocens

Dipolmomentes möglich: Im Fall 1b ist μ_2 unabhängig von der Temperatur, im Fall 2b ändert sich μ_2 mit der Temperatur, sehr wahrscheinlich im Sinne einer Zunahme mit steigender Temperatur. Für das Vorliegen des Falles 2bI ($\bar{\varphi} = 91^\circ$) könnten zwei Fakten sprechen:

1. Aus den Berechnungen der Potentialkurven der Dihalogenferrocene (s.u.) ergibt sich, daß diese Verbindungen das tiefste Minimum der Potentialkurve bei $\varphi = 108^\circ$ besitzen, etwa entsprechend dem $\bar{\varphi}$ des Diacetylferrocens.
2. Festes Dibenzoylferrocen (und sehr wahrscheinlich auch festes Diacetylferrocen) besitzt nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse [61] einen einheitlichen, festen Rotationswinkel $\varphi = 108^\circ$, der einem Minimum der Potentialkurve

entsprechen könnte.

Leichter ist die Interpretation der Ergebnisse von Semenow und Roberts [62], die für das Moment des Bis-[p-chlorphenyl]-ferrocens bei $24,90^\circ$ in Benzol den Wert 3,12 D ermittelten. Unter Benutzung des Momentes des Chlorbenzols (1,56 D in Lösung) ergibt sich $\varphi = 0$! Das Gesamtmoment erreicht den größten überhaupt möglichen Wert, alle Moleküle müssen den gleichen Rotationswinkel $\varphi = 0$ besitzen. Dieses etwas überraschende Ergebnis ist nur durch starke anziehende Kräfte zwischen den beiden parallel liegenden Benzolringen zu erklären, die eine Rotation oder auch nur eine Verteilung auf andere Rotationswinkel verhindern. Der kürzeste Abstand beider Benzolringe beträgt etwa 3,33 Å; der Abstand der Kohlenstoffschichten im Graphit beträgt 3,35 Å, der Abstand der Ringe in festem Benzol 3,40 Å. Da die Abstände im Kristallgitter den Minima der Potentialfunktionen entsprechen, liegen die beiden Benzolringe des Bis-[p-chlorphenyl]-ferrocens bei einem Rotationswinkel $\varphi = 0$ gerade im Bereich der gegenseitigen Potentialminima, so daß diese Konformation stark stabilisiert wird. Um den naheliegenden Schluß zu ziehen, daß bei einer so starken Bevorzugung einer prismatischen Konformation die Rotationsschwelle im unsubstituierten Ferrocen recht klein sein müßte, reicht die Genauigkeit einer Dipolmessung nicht aus. Für die nächste antiprismatische Stellung ($\varphi = 36^\circ$) ergäbe sich $\mu = 2,87$ D, ein Wert, der erfahrungsgemäß infolge nicht berücksichtigter Effekte (Lösungsmittelabhängigkeit, Änderung des Bindungsmomentes unter dem Einfluß des Ferrocenkerns, Induktion) mit dem gemessenen Wert von $\mu = 3,12$ noch verträglich wäre.

Beide Untersuchungen haben keine endgültige Klarheit über die Rotation der Ringe im Ferrocen gebracht. Eine Möglichkeit, über diese Rotation auf Grund von Dipolmessungen eine Aussage zu machen, besteht erst bei Messung auch der Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente disubstituierter Ferrocene.

Die intramolekularen Kräfte zwischen nicht aneinander gebundenen Atomen.

Die zwischen zwei Molekülen auftretenden intermolekularen Anziehungs- und Abstoßungskräfte sind meßbar und zum großen Teil theoretisch erfaßbar. Für die zwischen zwei nicht aneinander gebundenen Atome eines Moleküls auftretenden intramolekularen Kräfte kann man als Näherung die gleichen Kraftgesetze wie für die intermolekularen Kräfte ansetzen. Näherungsweise deshalb, weil die Aufteilung der die Kraftwirkungen erzeugenden Faktoren (z.B. Dipolmoment, Polarisierbarkeit usw.) in Beiträge der einzelnen Atome bzw. Bindungen nicht frei von Willkür ist.

Die Kräfte zwischen Molekülen bzw. Atomen lassen sich aufgliedern [60] in Abstoßungskräfte, Dispersionskräfte, Induktionskräfte und elektrostatische Polkräfte. Jeder dieser Kräfte entspricht eine potentielle Energie E , die Kraft ist dann $K = \frac{dE}{dr}$, für $r \rightarrow \infty$ wird $K, E = 0$. Diese intramolekulare Energie ist ein Teil der inneren Energie U . Zwei Atome eines Moleküls werden unter der Wirkung der intramolekularen Kräfte ihren Ort zu verändern suchen, um den Punkt niedrigster Energie zu erreichen. Dadurch wird das Gerüst des Moleküls deformiert, zur Änderung der Bindungslängen und Bindungswinkel wird eine Deformationsenergie $E_d > 0$ benötigt. Der sich einstellende Endzustand, d.h. die Gleichgewichtslage aller Atome im Molekül, ist bestimmt durch die Bedingung, daß die Summe aus intramolekularer Wechselwirkungsenergie und Deformationsenergie ein Minimum erreicht [63].

Die Abstoßungs- und Dispersionskräfte.

Da die Abstoßungs- und Dispersionskräfte stets gekoppelt auftreten, werden sie häufig als „sterische Kräfte“ gegenüber den „elektrostatischen“ Induktions- und Polkräften zusammengefaßt, obwohl sie ebenfalls auf der elektrostatischen Wechselwirkung von Elektronen und Protonen beruhen. Sie treten jedoch in jedem Fall auf (z.B. zwischen Edelgasatomen), während die „elektrostatischen“ Kräfte an das Vorhandensein von elektrischen Di- und Multipolen geknüpft sind.

Die erst bei geringen Entfernungen auftretenden Abstoßungskräfte steigen mit abnehmendem Abstand R sehr stark an, so daß sie bei kleinen Abständen alle anderen Kräfte überspielen. Die theoretische Berechnung der Abstoßungskräfte erfordert genaue Kenntnis der Ladungsverteilung, so daß sie bis jetzt nur in den einfachsten Fällen (H , He , H_2) geglückt ist.

Dispersionskräfte sind quantenmechanisch erfaßbare Anziehungskräfte, die auf die Wechselwirkung der inneren Elektronen zurückgehen (Störungskräfte zweiter Ordnung im Gegensatz zu den Störungskräften erster Ordnung durch Wechselwirkung der äußeren Valenzelektronen: Hauptvalenzkräfte). Für zwei kugelsymmetrische Teilchen gilt [64]

$$E_{\text{disp}} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{1/I_1 + 1/I_2} \cdot \frac{1}{R^6}$$

I = mittlere Elektronenenergie

Für die mittlere Elektronenenergie I setzt man die Ionisierungsenergie [64] oder den Wert [65]

$$I = \frac{e_0 h}{2\pi} \sqrt{\frac{n}{a m}}$$

m = Elektronenmasse
 n = Zahl der Außenelektronen

ein. Schon für die höheren Edelgase ergeben sich Abweichungen,

man muß für n dann höhere Werte einsetzen [66] (für Kr z.B. $n = 19$), um Übereinstimmung zu erhalten.

Einfacher ist es, die Dispersionsenergie zusammen mit der Abstoßungsenergie empirisch in Form der Potentialfunktion $E(R)$ (vergl. Abb. 7) zu ermitteln. Geeignete Ausgangswerte sind Daten des Kristalls (Abstand, Kompressibilität, Sublimationsenergie, Debye-Temperatur) und des Gases (2. Virialkoeffizient, Joule-Thompson-Koeffizient, Viscosität). Die Potentialfunktionen lassen sich je nach der Zahl der Konstanten verschieden darstellen:

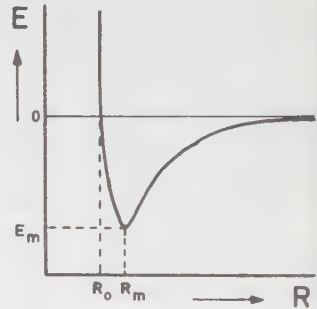


Abb. 7

Schematische Potentialfunktion zweier Atome

1. Das Lennard-Jones-Potential (12-6)

$$E = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6} = E_m \left(\frac{R_m}{R} \right)^{12} - 2E_m \left(\frac{R_m}{R} \right)^6$$

Das Lennard-Jones-Potential gilt erfahrungsgemäß nur für ein beschränktes Intervall von R ; stimmt es z.B. bei R_0 gut mit dem tatsächlichen Potential überein, so treten bei größeren Abständen Abweichungen auf. Bei kleinen Abständen versagt das (12-6)-Potential völlig, da sein Anstieg zu klein ist.

2. Das Buckingham-Potential (exp-6)

$$E = ae^{-bR} - \frac{c}{R^6}$$

Das (exp-6)-Potential gibt von allen Potentialfunktionen die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung. Es gibt sowohl bei kleinen Abständen den exponentiellen Anstieg der Abstoßungsenergie mit abnehmender Entfernung als auch bei großen Ab-

ständen die Proportionalität mit R^{-6} (Dispersionsenergie!) gut wieder.

3. Das Morse-Potential (exp-exp)

$$E = ae^{-bR} - ce^{-dR}$$

$$= E_m \left[e^{-2 \frac{c_0}{R_0}(R - R_m)} - 2e^{-\frac{c_0}{R_0}(R - R_m)} \right] \quad c_0 \approx 5$$

Das Morse-Potential, ursprünglich für den Fall zweier Atome einer Bindung abgeleitet, ist auf das intermolekulare Potential angewandt worden [67]. Bei größeren Entfernungen (Dispersionsenergie!) treten Abweichungen auf.

Für die Wechselwirkung zweier ungleicher Moleküle gilt für die Abstoßungs- wie für die Dispersionsenergie

$$E_{12} = \sqrt{E_{11} \cdot E_{22}},$$

d.h. bei Anwendung des (exp-6)-Potentials

$$a_{12} = \sqrt{a_{11} \cdot a_{22}}, \quad b_{12} = \frac{b_{11} + b_{22}}{2}, \quad c_{12} = \sqrt{c_{11} \cdot c_{22}}$$

Beim Übergang zur intramolekularen Energie wird das Potential zweier kovalent gebundener Halogenatome gleich gesetzt [42,47] dem Potential zweier Edelgasatome mit der gleichen Elektronenkonfiguration, d.h. das Potential $-F \cdots F-$ wird gleich dem $Ne \cdots Ne$ -Potential gesetzt, das $-Cl \cdots Cl-$ Potential gleich dem $Ar \cdots Ar-$ Potential usw. Diese Gleichsetzung ist naturgemäß nur eine Näherung, doch ist diese Näherung logischer als ein ebenfalls benutzter Ansatz [45], der die Abstoßungsenergie $X \cdots X$ nach einer Abschätzung [69] als -0,2 mal der gesamten Bindungsenergie der Kovalenz $X-X$ nach dem Morse-Potential ansetzt und die Dispersionsenergie wie oben angedeutet berechnet. Für das $-H \cdots H-$ Potential ist das $He \cdots He$ Potential eine zu

schlechte Näherung (doppelte Kernladung des He!), so daß die Potentialkonstanten aus dem experimentell bestimmten Potential des $^3\Sigma$ -Zustandes des H_2 ermittelt werden [42,47].

Für den Kohlenstoff lassen sich naturgemäß keine derartigen Näherungen treffen. Die sterische Wechselwirkung sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs senkrecht zur Ebene der Valenzen läßt sich jedoch aus dem Schichtabstand und der Kompressibilität des Graphits ermitteln. Der Einfachheit halber wurde die Gültigkeit eines (12-6)-Potentials angesetzt, das in diesem Fall gute Übereinstimmung geben muß: Die im Ferrocen vorkommenden $C \cdots C$ -Abstände ($3,33-4,09 \text{ \AA}$) entsprechen den im Graphit (Schichtabstand $3,35 \text{ \AA}$) den größten Beitrag zur Wechselwirkungsenergie leistenden kleinsten $C \cdots C$ -Abständen und liegen symmetrisch zum Minimum der sich ergebenden Potentialfunktion ($R_m = 3,61 \text{ \AA}$). Schon daraus kann man ersehen, daß die Wechselwirkungsenergie der C-Atome im Ferrocen sehr klein sein muß.

Die elektrostatischen Pol- und Induktionskräfte.

Die Wechselwirkungsenergie zweier punktförmiger Dipole beträgt (vgl. Abb. 8)

$$(10) E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{R^3} [2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \gamma]$$



Abb. 8

Charakteristisch ist die Zusammensetzung aus einem Entfernungsfaktor R^{-n} und einem Orientierungsfaktor, der in diesem Fall alle Werte zwischen +2 und -2 annehmen

Bedeutung der Winkel ϑ und γ

kann. Es ergibt sich, je nach Orientierung, Anziehung oder Abstoßung.

Bei der Anwendung von (10) sind zwei Punkte zu beachten, die die Gültigkeit einschränken können:

1. Das Dipolmoment eines Moleküls ist gut meßbar. Zur Berechnung der intramolekularen Wechselwirkungen benötigt man die Dipolmomente der einzelnen Bindungen (Bindungsmomente), deren Ermittlung aus dem Gesamtmoment nicht ohne willkürliche Festsetzungen möglich ist. So beruhen z.B. die angegebenen Bindungsmomente aller C-X -Bindungen auf der stillschweigenden Annahme $\mu_{C-H} = 0$. Der Grund dafür ist, daß die Größe und Richtung des C-H -Momentes nicht genau bekannt sind [71,72]. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen beträgt das C-H -Moment etwa 0,3 - 0,4 D, der Wasserstoff ist vermutlich negatives Ende des Dipols. Mit zunehmendem s-Charakter der Bindung nimmt die Elektronegativität des Kohlenstoffs zu, beim Acetylen hat das Moment vermutlich sein Vorzeichen umgekehrt und der Wasserstoff ist positives Ende des Dipols. Aus der Acidität der C-H -Bindung des Ferrocens (Metallierung!) könnte man schließen, daß das C-H -Moment zwischen

denen des Benzols und des Acetylens liegt, d.h. in der Nähe des Punktes, wo das Bindungsmoment das Vorzeichen wechselt. Daher dürfte der Fehler aus der Annahme $\mu_{C-H} = 0$ nicht sehr groß sein.

2. Gleichung (10) gilt nur für den Fall, daß R größer ist als die Ausdehnung der beiden Ladungssysteme. Für kleinere Abstände ergibt die Benutzung punktförmiger Dipole größere Abweichungen. Darüber hinaus erhebt sich die Frage, in welchen Punkt der Bindung zwischen den beiden Atomkernen der Dipol gelegt werden soll. So wird mitunter der C-Halogen-Dipol in einen Punkt $7/8$ der Bindungslänge vom C-Atom entfernt plazierte [73]. Logischer erscheint, den Dipol in die Mitte oder in den Treffpunkt der Bindungsradien zu verlegen [50]. Diese Schwierigkeit kann man dadurch zu umgehen versuchen, daß man mit Punktladungen $e = \pm \frac{q}{d}$ (d = Bindungslänge) am Ort der beiden Atomkerne arbeitet [42]. Damit läßt sich zwar die Wechselwirkungsenergie auch für kleinere Abstände genau berechnen, doch ist die Modellvorstellung genau so gut oder schlecht begründet wie die mit punktförmigen Dipolen.

Versuche, allein mit der sterischen und Dipolenergie die Potentialkurven von Äthan und seinen Derivaten zu berechnen, haben für die Energiemaxima im Durchschnitt nur $1/2$ bis $1/3$ der experimentell (recht ungenau) bestimmten Energieschwellen ergeben [42,47], während die Differenzen der Energieminima (entsprechend der Energiedifferenz der Rotationsisomeren) noch um einige 100 cal zu klein sind. Berücksichtigt man noch die Deformation, die die Wechselwirkungsenergie ganz beträchtlich verringern kann, so ist es klar, das ein wesentlicher abstoßender Einfluß unbe-

rücksichtigt geblieben sein muß. Dafür bieten sich zwei Möglichkeiten der Erklärung:

1. Die Abstoßungsenergie eines kovalent gebundenen Halogenatoms ist wesentlich größer als die des entsprechenden Edelgasatoms. Das wäre einleuchtend, denn die einsamen Elektronenpaare des Halogens haben keine genau kugelsymmetrische Ladungsverteilung (wie ein Edelgasatom), sondern ihr Schwerpunkt ist über den Kern des Halogenatoms hinaus nach außen verschoben. Diese Erscheinung äußert sich z.B. in den atomaren Dipolmomenten [74] und würde eine Verschiebung des Potentialminimums nach außen, d.h. Vergrößerung des Wirkungsradius bewirken. Dagegen spricht, daß die experimentell bestimmten Wirkungsradien [75] (Cl: $r_{\min} = 1,80 - 1,85$; Br: $r_{\min} = 1,95$) kleiner sind als die sich aus den Minima der Edelgaspotentialen ergebenden Werte (Ar: $r_{\min} = 1,93$; Kr: $r_{\min} = 2,18$). Außerdem sind die berechneten Energieschwellen auch bei Kohlenwasserstoffen zu klein. Bei der C-H-Bindung kann dieser Effekt der einsamen Elektronenpaare aber überhaupt nicht oder wenn, dann in umgekehrter Richtung (durch die Bindung wird die Elektronendichte in der Gegenrichtung zur Bindung stark herabgesetzt!) auftreten. Man kann daher schließen, daß diese Erklärung nicht ausreicht.
2. Die höheren Multipolmomente, besonders die Quadrupolmomente, der Bindungen können nicht vernachlässigt werden. Eine chemische Bindung stellt ein System elektrischer Ladungen dar. Das von einem derartigen Ladungssystem erzeugte elektrische Feld läßt sich so darstellen, als wäre es von einer Ladung q , einem Dipol μ , einem Quadrupol θ , einem Oktupol Ω usw., alle in einem Punkt liegend, erzeugt. Das gleiche gilt für die Wechselwirkung mit einem äußeren Feld. Das Ladungs-

system läßt sich also bezüglich seiner elektrostatischen Wirkungen durch ein System elektrischer Multipole ersetzen. Bei größeren Abständen überwiegt die Wirkung des ersten nicht verschwindenden Multipols die der höheren Pole infolge der unterschiedlichen Abhängigkeit von der Entfernung: die Wechselwirkungsenergie zweier Ladungen ist $\sim R^{-1}$, die zweier Dipole $\sim R^{-3}$, die zweier Quadrupole $\sim R^{-5}$ usw.

Freie elektrische Ladungen treten nur bei Ionen auf. In allen anderen Fällen sollte bei nicht zu kleinen Entfernungen die Wirkung der Dipole und evtl. der Quadrupole überwiegen. Dipole sind Vektoren der Dimension Ladung·Strecke und damit der Größenordnung 10^{-18} [ese] (= Debye [D]). Quadrupole sind dagegen Tensoren (ähnlich wie der Brechungsindex oder das Trägheitsmoment). Durch geeignete Wahl des Koordinatensystems lassen sich die diagonalen Glieder des Tensors zum Verschwinden bringen, so daß die drei Hauptquadrupolmomente θ_{xx} , θ_{yy} und θ_{zz} übrig bleiben, für die gilt $\theta_{xx} + \theta_{yy} + \theta_{zz} = 0$. In einem rotationssymmetrischen System (z.B. einer σ -Bindung) mit der z-Achse als Rotationsachse ist dann $\theta_{xx} = \theta_{yy} = -\frac{1}{2}\theta_{zz} = -\frac{1}{2}\theta$. Die Dimension des Quadrupolmomentes ist Ladung·Strecke², damit der Größenordnung 10^{-26} ese. Ebenso wie man sich anschaulich einen Dipol aus zwei entgegengesetzten Ladungen $\pm q$ im Abstand d aufgebaut denken kann (Abb. 9a), entsteht ein Quadrupol aus zwei gleich großen, entgegengesetzt gerichteten Dipolen im Abstand d : Abb. 9b. Während das Dipolmoment einer Bindung



Abb. 9

Schematische Darstellung eines Dipols (a) und eines Quadrupols (b)

A-B ein anschaulicher Ausdruck für die unterschiedliche Elektro-negativität der beiden Atome ist, die eine unsymmetrische Ver-

teilung der Valenzelektronen verursacht, ist das Quadrupolmoment ein Ausdruck der hohen negativen Ladungsdichte der Valenzelektronen zwischen den positiven Atomkernen.

Die Wechselwirkungsenergie zweier Ladungswolken (Dipolmoment μ , Quadrupolmoment θ) beträgt [76]

$$(10a) \quad E = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} [2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \zeta] + \\ + \frac{3}{2R^4} \left[\mu_1 \theta_2 \{ \cos \vartheta_1 (3 \cos^2 \vartheta_2 - 1) + 2 \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \vartheta_2 \cos \zeta \} + \right. \\ \left. + \mu_2 \theta_1 \{ \cos \vartheta_2 (3 \cos^2 \vartheta_1 - 1) + 2 \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \vartheta_1 \cos \zeta \} \right] \\ + \frac{3 \theta_1 \theta_2}{4R^5} [1 - 5 \cos^2 \vartheta_1 - 5 \cos^2 \vartheta_2 + 17 \cos^2 \vartheta_1 \cos^2 \vartheta_2 + \\ + 2 \sin^2 \vartheta_1 \sin^2 \vartheta_2 \cos^2 \zeta + 12 \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \cos \zeta]$$

Jedes Glied der Wechselwirkungsenergie besteht aus einem Entfernungsfaktor R^{-n} und einem Orientierungsfaktor, der bei der Dipol-Dipol-Energie die Grenzen ± 2 , bei der Dipol-Quadrupol-Energie ± 3 und bei der Quadrupol-Quadrupol-Energie $+6$ und -3 hat (vorausgesetzt, beide Quadrupole haben das gleiche Vorzeichen). Die Gleichung (10a) gilt ebenso wie (10) nur, wenn die Ausdehnung der Ladungssysteme kleiner ist als ihr Abstand. Im Fall des Ferrocens ist diese Bedingung weit eher gegeben als im Fall der Äthane: Im 1.2-Dichloräthan betragen die Abstände der Mittelpunkte der C-Cl-Bindungen 2,13 - 2,70 Å, im 1.1'-Dichlorferrocen dagegen 3,33 - 5,26 Å!

Die Schwierigkeit in der Anwendung von (10a) liegt darin, daß die Zahlenwerte der Quadrupolmomente im allgemeinen nicht bekannt sind. Die Quadrupolmomente von Molekülen lassen sich nur mit großen Schwierigkeiten messen, so daß sie bis jetzt nur in wenigen, einfachen Fällen bekannt sind [77]. Da vermutet

wurde, daß die Quadrupolmomente der Bindungen am Zustandekommen der Rotationsbehinderung beteiligt sind, sind auf quantenmechanischem Wege Werte für die Quadrupolmomente der C-H und C-C - Bindung berechnet worden [78,79]. Die gefundenen Werte waren zu klein, um die gemessenen Rotationsschranken völlig zu erklären, wie für eine Vernachlässigung der Abstoßungs- und Dispersionsenergie auch nicht anders zu erwarten ist. Bezieht man jetzt die Abstoßungs- und Dispersionsenergie in die Rechnung ein, so erhält man für die Rotationsschranken etwa die gefundenen Werte. Für die Quadrupolmomente anderer Bindungen, insbesondere Kohlenstoff-Halogen-Bindungen, existieren keine Zahlenwerte. Die Autoren [79] vermuteten eine Beziehung zwischen der Bindungslänge und dem Quadrupolmoment, die eine ungefähre Abschätzung erlauben würde. Andererseits könnte man versuchen, aus gemessenen Punkten der Potentialkurve geeigneter Verbindungen die Quadrupolmomente zu berechnen.

Induktionskräfte sind schwache Anziehungskräfte zwischen Dipolen und den umgebenden Teilchen. Der Dipol μ_1 erzeugt in einem Punkt P (Abstand R, Winkel gegen die Dipolachse ϑ) eine elektrische Feldstärke

$$F_1 = \frac{\mu_1}{R^3} \sqrt{3\cos^2\vartheta + 1}$$

Die potentielle Energie eines Teilchens (Polarisierbarkeit α_2) in diesem Feld ist [80]

$$E_2 = -\frac{1}{2}\alpha_2 F_1^2 = -\frac{\alpha_2 \mu_1^2}{2R^6} (3\cos^2\vartheta + 1)$$

Der mitunter zur Berechnung der intramolekularen Induktionsenergie benutzte Ausdruck $E = -2\alpha \frac{\mu^2}{R^6}$ ist physikalisch sinnlos, denn er bezieht sich auf den Fall zweier bei konstantem Abstand

rotierender Dipole (Mittelung über alle ψ), ein Fall, der innerhalb eines Moleküls nicht gut vorkommen kann.

Die Deformation des Moleküls.

Die Kräfte zwischen direkt aneinander gebundenen Atomen („Gerüstkräfte“) sind wesentlich stärker als die „sterischen Kräfte“ zwischen nicht aneinander gebundenen Atomen. Sie lassen sich am einfachsten beschreiben durch ein Valenzkraftmodell, das die Bindungslängen stabilisierende, längs der Bindungen wirkende, sowie die Bindungswinkel stabilisierende, senkrecht zu den Bindungen wirkende Kräfte annimmt. Diese Kräfte $K = -\frac{dE}{dR}$ sind eine Auswirkung der bei einer Verschiebung um dR geänderten Überlappung der bindenden Orbitals und damit um dE geänderten Überlappungsenergie. Die Gesamtenergie, deren Minimum die Gestalt des Moleküls bestimmt (infolge der thermischen Schwingungen des Molekülgerüsts eine „mittlere“ Gestalt), läßt sich in zwei Schritten erhalten:

1. Da die sterischen Energien klein gegen die Bindungsenergien sind, werden sie vernachlässigt. Mit festen Bindungslängen und Valenzwinkeln wird ein starres Modell des Moleküls aufgebaut. Für dieses Modell läßt sich die sterische Energie E_s^0 berechnen.
2. Unter dem Einfluß der „sterischen Kräfte“ ändern die Atome ihre Lage und verringern ihre sterische Energie. Dabei leisten sie gegen die Gerüstkräfte die Deformationsarbeit E_d . Diese Deformation des Molekülgerüsts geht so weit, bis die Summe aus sterischer und Deformationsenergie ein Minimum erreicht.

Die Deformationsenergie einer Bindung ist bei kleinen Auslenkungen aus der Ruhelage, bei denen noch die Gesetze der harmonischen Schwingung gelten, gegeben durch

$$(11) \quad E_d = \frac{k_i}{2} x_i^2$$

k_i = Kraftkonstante (k_v für eine Valenzschwingung, k_y und k_δ für Deformationsschwingungen)

x_i = Auslenkung aus der Ruhelage (in Richtung der Bindung bei einer Valenzschwingung, senkrecht dazu bei Deformationsschwingungen)

Allgemein ist $k_v \gg k_\delta > k_y$, d.h. eine Verschiebung eines Atoms in Richtung der Bindung (k_v) erfordert wesentlich mehr Energie als eine Verschiebung senkrecht zur Bindung in (k_δ) oder senkrecht (k_y) zur Ebene einer Doppelbindung.

Beim Ferrocen und seinen Derivaten kann eine wesentliche Abnahme der sterischen Energie nur bei einer Herausbiegung von Substituenten aus der Ringebene auftreten. Die Kraftkonstante k_y , die diese Herausbiegung aus der Ringebene kontrolliert, ist für die C-H-Bindung des Ferrocens bekannt [22,23] und entspricht, ebenso wie die Konstanten k_v und k_δ , etwa den entsprechenden Konstanten des Benzols [81-86]. Diese Beziehung erlaubt, aus den Kraftkonstanten der Halogenbenzole [31,86,87] die Kraftkonstanten der C-Halogenbindung in Halogenferrocenen abzuschätzen. Es wird angesetzt

$$\left(\frac{k_{y_{C-X}}}{k_{y_{C-H}}} \right)_{Fc} \approx \left(\frac{k_{y_{C-X}}}{k_{y_{C-H}}} \right)_{Bzl} \approx \left(\frac{k_{\delta_{C-X}}}{k_{\delta_{C-H}}} \right)_{Bzl} \quad , \text{ so daß}$$

$$(12) \quad (k_{y_{C-X}})_{Fc} \approx (k_{y_{C-H}})_{Fc} \cdot \left(\frac{k_{\delta_{C-X}}}{k_{\delta_{C-H}}} \right)_{Bzl}$$

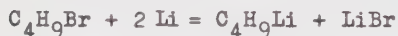
Diese Näherung scheint nicht unangemessen, da die Zahlenwerte der Kraftkonstanten und besonders der Biegekonstanten „von Natur aus“ mit größeren Fehlern behaftet sind [88].

Spezieller Teil

Die Darstellung der Halogenferrocene und die Messung der Dipolmomente.

Die Chlor- und Bromferrocene werden über die Ferrocenboronsäuren dargestellt.

1. Butyllithium [89].



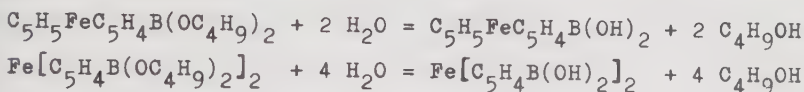
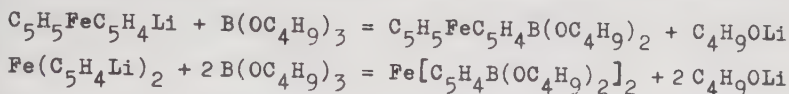
In einem mit Rührer, Tropftrichter und Kältethermometer versehenen, mit trockenem N_2 durchspülten 2 l - Dreihalskolben werden 22 g Li in kleinen Stücken zu 250 ml abs. Äther gegeben und unter Rühren etwa 5 ml eines Gemisches von 159 g n-Butylbromid und 200 ml abs. Äther zugetropft. Die Reaktionslösung wird bei Einsetzen der Reaktion (Blankwerden der Li-Stücken) in einem Aceton-Trockeneis-Bad (-40°) auf -10° abgekühlt und bei dieser Temperatur das Butylbromid zugetropft (30 Min.). Das Kältebad wird entfernt, so daß sich die Lösung unter Rühren auf $+10^\circ$ erwärmen kann.

2. Ferrocenyllithium [90].



Die Butyllithium-Lösung (etwa 1 Mol enthaltend) wird unter N_2 durch Glaswolle in einen 1 l - Dreihalskolben zu 58 g (0,3 Mol) Ferrocen in 450 ml abs. Tetrahydrofuran (über LiAlH_4 destilliert) filtriert und über Nacht bei Raumtemperatur unter N_2 gerührt.

3. Ferrocenboronsäure und Ferrocendiboronsäure [91,92].

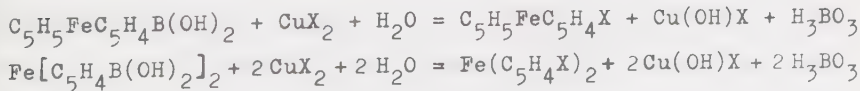


285 g Tri-n-butylborat (aus n-Butanol und Borsäure [93]) und 200 ml abs. Äther werden in einem 2 l - Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rührer unter N_2 in einem Aceton-Trockeneis-Bad von -70° gekühlt und unter Rühren die Ferrocenyllithium-Lösung zugetropft. Das Kältebad wird entfernt und die Lösung bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt, dann über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird mit 350 ml 10% NaOH zersetzt, filtriert, die Ätherphase neunmal mit insgesamt 1400 ml 10% NaOH ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Auszüge werden zweimal mit Äther ausgeschüttelt und bei 0° mit 10% H_2SO_4 angesäuert. Der hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Rohausbeute 55 g.

Das Gemisch der Boronsäuren wird 4 Tage lang mit Äther extrahiert. Aus der Ätherphase erhält man Ferrocenboronsäure, aus dem Rückstand Ferrocendiboronsäure, beide als gelbe Pulver.

4. Halogenferrocene [91].



Die entsprechende Boronsäure wird in Wasser bei $50-60^\circ$ gelöst und mit 2,3 Moläquivalenten CuCl_2 bzw. CuBr_2 versetzt. Das entstehende Halogenferrocen wird mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat ausgeäthert, der Äther abgedampft

und der Rückstand mehrmals aus Methanol umkristallisiert.

Chlorferrocen F. 59-61°

Dichlorferrocen F. 78-79°

Bromferrocen F. 32,5-33,5°

Dibromferrocen F. 51,5-52°

Die Bestimmung der Dipolmomente folgt der Theorie von Clausius-Mosotti-Debye. Zusammenfassung von (2) und (4) und Umformung unter Einführung des Massenbruches $w_1 = \frac{m_1}{\sum m}$ ergibt [94]

$$(13) \quad \mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_L} \left[\frac{3M_1}{d_2(\epsilon_2+2)^2} \left\{ \left(\frac{d\epsilon}{dw} \right)_0 - \frac{(\epsilon_2+2)^2}{(n_2^2+2)^2} \left(\frac{dn^2}{dw} \right)_0 \right\} + 3V_1 \frac{\epsilon_2 - n_2^2}{(\epsilon_2+2)(n_2^2+2)} \right]$$

$$\left(\frac{d\epsilon}{dw} \right)_0 = \lim_{w \rightarrow 0} \frac{d\epsilon}{dw}$$

Index 1 = gelöster Stoff

$$\left(\frac{dn^2}{dw} \right)_0 = \lim_{w \rightarrow 0} \frac{dn^2}{dw}$$

Index 2 = Lösungsmittel

Die Dielektrizitätskonstanten werden mit einem Dipolmeter DM 01 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb.) in einer Meßzelle vom Typ

DFL 1 gemessen (s. Abb. 10).

Das Gerät 1 besitzt eine konstante Meßfrequenz von 2,0 MHz, der die Schwingkreise enthaltende Teil

des Gerätes wird durch einen Glühlampenthermostaten auf 40° C konstant gehalten. Die Meßzelle 2 ist mit einem gläsernen Zulaufstutzen (NS 14,5)

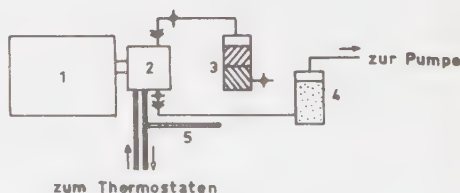


Abb. 10

Schematischer Aufbau der Meßapparatur:

- 1 Dipolmeter
- 2 Meßzelle
- 3 Trockenturm (P₂O₅/NaOH)
- 4 Trockenturm (Paraffin)
- 5 Thermometer

und einem gläsernen Abflußstutzen mit Hahn sowie mit Anschlüssen

für einen Thermostaten versehen. Zur Vermeidung von Temperaturschwankungen ist die Meßzelle in einen Kasten aus Hartfaserplatten eingelassen, der mit Kieselgur gefüllt und außen mit ca. 15 mm starken Schaumstoffplatten verkleidet ist. Der Zulaufstutzen wird entweder mit einem Trockenrohr (P_2O_5) verschlossen oder über einen Polyäthylenschlauch mit einem Trockenturm 3 ($P_2O_5/NaOH$) verbunden. An den Ablaufstutzen kann über einen mit Paraffinschnitzeln gefüllten Trockenturm 4 eine Ölpumpe angeschlossen werden, so daß die Zelle evakuiert und über den Trockenturm 3 wieder belüftet werden kann. Der Umwälzthermostat (Gebr. Haake, Berlin; Typ N) ist mit Schaumgummi-isolierten Perbunansschläuchen an die Meßzelle angeschlossen. Die Temperaturmessung erfolgt im Kreislauf des Temperiermittels durch einen Stutzen unmittelbar hinter der Meßzelle mit einem Quecksilberthermometer 5 mit 1/10 Grad-Teilung. Als Temperiermittel dienen Isopropanol ($t < + 30^{\circ}$), Wasser bzw. Glycerin ($t > + 80^{\circ}$).

Zur Messung wird die Zelle über den Einfüllstutzen gefüllt und mit dem Trockenrohr verschlossen. Die Temperierung des Zelleninhaltes läßt sich anhand der Anzeige des Gerätes verfolgen, nach erfolgter Temperaturangleichung wird mehrmals gemessen und gemittelt. Die Zelle wird über den Abflußstutzen entleert und mehrmals mit einem absoluten Lösungsmittel (je nach Zellentemperatur Petroläther, Ligroin oder Xylol) durchgespült. Der Einfüllstutzen wird mit dem Trockenturm 3 verbunden, die Ölpumpe an den Abflußstutzen angeschlossen und das ganze System etwa 5 Minuten evakuiert. Zum Schluß wird die Meßzelle über den Trockenturm 3 belüftet.

Die Brechungsindizes werden mit einem Abbe-Refraktometer gemessen, das in gleicher Weise an den Thermostaten ange-

geschlossen wird.

Die vom Dipolmeter angezeigten Werte sind Skalenteile der Kapazität C. Um daraus die linear von C abhängende Dielektrizitätskonstante (DK) zu erhalten, muß die Meßzelle geeicht werden. Diese Eichung erfolgt durch Messung der Vakuum- bzw. Luftkapazität und der Kapazität bei Füllung mit einem Medium bekannter DK. Als Eichflüssigkeiten kommen in Betracht Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Da Benzol sehr hygroskopisch ist, und seine DK sich dadurch sehr schnell ändert, werden zur Eichung Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff benutzt.

Cyclohexan „zur Chromatographie“ wird mit rauchender H_2SO_4 geschüttelt, bis die Säureschicht hell bleibt, mit verd. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und fraktioniert. Vor Gebrauch wird es in einer Umlauftrockenapparat über P_2O_5 getrocknet.

Tetrachlorkohlenstoff „zur Chromatographie“ wird über aktives Al_2O_3 filtriert und anschließend destilliert. Vor Gebrauch wird es in einer Umlufttrockenapparat über P_2O_5 getrocknet.

Die für die DK von trockener Luft angegebenen Werte [95] werden gegen $1/T$ aufgetragen und die Meßpunkte ausgewählt, durch die sich eine Gerade legen läßt:

Nach Gleichung (3)

$$(\epsilon - 1)V = \text{const.}, \quad \epsilon - 1 = \frac{p}{RT} \cdot \text{const.}$$

Die sich aus dieser Geraden ergebenden Werte sind in Tab. 1 angegeben.

t [°C]	DK
0	1,000578
20	539
40	506
60	477
80	451
100	428
120	407

Tab. 1

DK von trockener Luft

Die Werte für die DK des Cyclohexans [96-100] zeigen eine

starke Streuung über einen Bereich von $\pm 0,003 - \pm 0,004$. Durch Mittelung der anscheinend zuverlässigsten Werte ergibt sich

$$\epsilon_{20} = 2,0228 \quad \frac{d\epsilon}{dt} = - 1,58 \cdot 10^{-3}$$

Am Tetrachlorkohlenstoff ist die Streuung der Werte [97-101] linear (etwa $\pm 0,002$). Mittelung ergibt

$$\epsilon_{20} = 2,2364 \quad \frac{d\epsilon}{dt} = - 1,98 \cdot 10^{-3}$$

Infolge der Ungenauigkeit in der DK der Eichsubstanzen sind die gemessenen Dielektrizitätskonstanten mit einem gewissen absoluten Fehler behaftet. Bei der Berechnung der Momente geht der Faktor $\frac{d\epsilon}{dz}$ (z = Skalenteile der Kapazität) ein, dessen relativer Fehler etwa $\pm 10^{-3}$ beträgt.

Das für die Halogenferrocene als Lösungsmittel dienende Decan wird wie folgt gereinigt:

980 g käufliches n-Decan (Kp. $172,2-173,8^{\circ}$; n_D^{20} 1,41210) werden mit 1 kg fein gepulvertem Harnstoff, 750 ml Methylenchlorid und (als Katalysator) 100 ml Methanol versetzt. Der entstehende dicke Brei der Harnstoff-Einschlußverbindung wird mit einem Vibrator 30 Minuten gerührt, abgesaugt, einmal mit Methylenchlorid und dreimal mit Petroläther (Kp. $40-60^{\circ}$) gewaschen. Das Filtrat wird noch zweimal in gleicher Weise mit je 1 kg Harnstoff behandelt. Die gesammelte Einschlußverbindung wird mit Wasser zerlegt, die Decanschicht abgetrennt, über CaCl_2 getrocknet und im Vakuum über eine Raschigkolonne fraktioniert. Nach Kochen mit Natriummetall und Destillation über LiAlH_4 bleibt die DK über längere Zeit konstant.

Ausbeute 666g (68%) n_D^{20} 1,41196 (Literatur: 1,41189)

Dielektrizitätskonstanten des n-Decan werden aus den Werten

der Lösungen extrapoliert. Durch Ausgleichsrechnung ergibt sich die Gleichung

$$\underline{\epsilon = 2,00899 - 1,1547 \cdot 10^{-3}t - 0,7548 \cdot 10^{-6}t^2} \quad t[^\circ\text{C}]$$

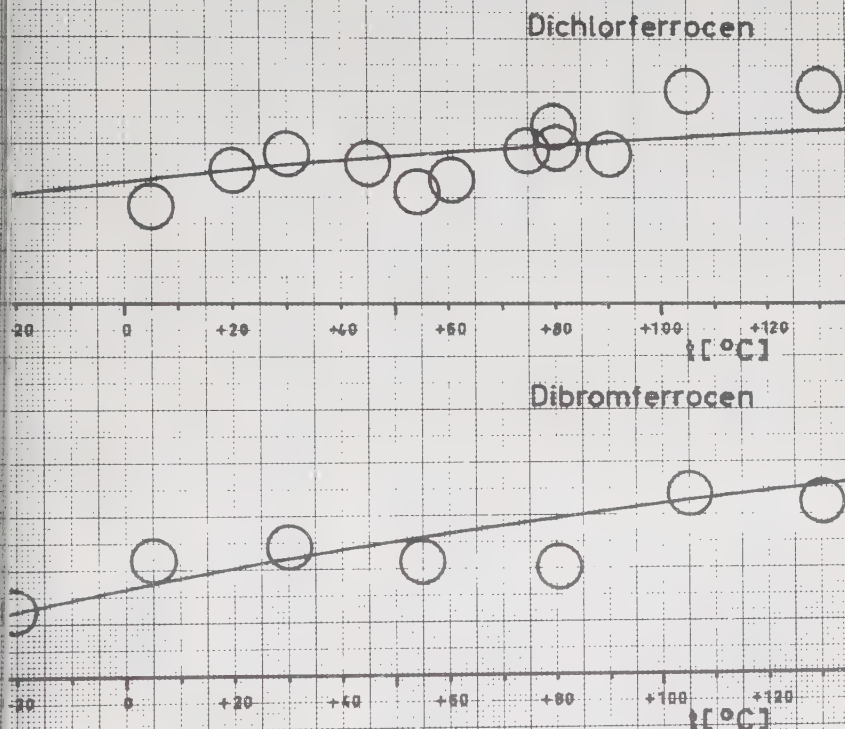
Die Dichten des n-Decan werden mit einem 25 ml-Pyknometer gemessen, die Meßwerte sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Ausgleich der Meßwerte ergibt die allgemeine Form

$$\underline{d = 0,74420 - 7,2053 \cdot 10^{-4}t - 4,468 \cdot 10^{-7}t^2} \quad t[^\circ\text{C}]$$

Die gemessenen Dielektrizitätskonstanten, Quadrate der Brechungsindices und Dipolmomente sind in den Tabellen 3 - 7 zusammengefaßt.

Erfahrungsgemäß beträgt der Fehler eines nach dieser Methode bei konstanter Temperatur gemessenen Dipolmomentes $\pm 0,01$ bis $\pm 0,02$ D. Bei Messungen über einen größeren Temperaturbereich dürfte der Meßfehler eher an der oberen Grenze liegen.

Die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Dipolmomente der Dihalogenferrocene sind (mit einem angenommenen Fehler von $\pm 0,02$ D) in Tafel 1 dargestellt.



Tafel 1

Gemessene und berechnete Dipolmomente der
Dihalogenferrocene

t[°C]	d	t[°C]	d	t[°C]	d
20,38	0,7294	60,42	0,6990	99,04	0,6683
25,21	,7258	65,00	,6950	105,00	,6640
30,00	,7223	70,14	,6916	108,98	,6604
34,98	,7185	75,08	,6876	113,57	,6561
39,87	,7146	80,32	,6836	121,10	,6506
44,03	,7117	85,30	,6795	124,35	,6480
49,45	,7073	89,08	,6769	128,68	,6438
55,70	,7028	94,70	,6722		

Tabelle 2

Gemessene Dichten von n-Decan

Chlorferrocen

w · 10 ²		n ²	
0,2345	-----	1,99376	t = +19,95° $\left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,220$
0,4598	1,9899	1,99440	$\epsilon_2 = 1,9856$ $\left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,304$
0,5939	-----	1,99508	d ₂ = 0,72961
0,8124	1,9943	1,99541	$\mu = 1,58_7 \text{ D}$
1,1386	1,9981	1,99637	
1,6437	2,0044	1,99820	

Bromferrocen

w · 10 ²		n ²	
0,2417	-----	1,99341	t = +19,97° $\left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,07$
0,3539	1,9880	1,99371	$\epsilon_2 = 1,9856$ $\left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,27$
0,7371	-----	1,99497	d ₂ = 0,72960
0,8071	1,9928	1,99520	$\mu = 1,62_5 \text{ D}$
1,0434	1,9953	1,99583	
1,3209	1,9983	1,99652	

Tabelle 3

Dielektrizitätskonstanten, Brechungsindices und Dipolmomente
der Monohalogenferrocene in n-Decan

$t [^{\circ}\text{C}]$	$w \cdot 10^2$	ϵ	
+ 4,92	0,6946	2,01375	$\epsilon_2 = 2,0018 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,719$
	1,0090	2,01917	$d_2 = 0,74065 \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,308$
	1,2819	2,02384	$\mu = 2,04_2 \text{ D}$
	1,7913	2,03321	
+ 20,09	0,6108	1,99601	$\epsilon_2 = 1,9858 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,655$
	1,2053	2,00559	$d_2 = 0,72954 \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,298$
	2,0803	2,02030	$\mu = 2,07_6 \text{ D}$
	2,3121	2,02539	
+ 30,02	0,6946	1,98336	$\epsilon_2 = 1,9722 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,606$
	1,0090	1,98864	$d_2 = 0,72217 \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,296$
	1,2819	1,99261	$\mu = 2,09_2 \text{ D}$
	1,7913	2,00106	
+ 45,12	0,6108	1,96320	$\epsilon_2 = 1,9540 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,498$
	1,2053	1,97198	$d_2 = 0,71078 \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,293$
	2,0803	1,98520	$\mu = 2,08_2 \text{ D}$
	2,3121	1,99004	
+ 54,15	0,6946	1,95649	$\epsilon_2 = 1,9466 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,418$
	1,0090	1,96075	$d_2 = 0,70386 \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,290$
	1,2819	1,96479	$\mu = 2,05_6 \text{ D}$
	1,7913	1,97198	
+ 60,47	0,6108	1,94453	$\epsilon_2 = 1,9360 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,393$
	1,2053	1,95279	$d_2 = 0,69899 \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,289$
	2,0803	1,96500	$\mu = 2,06_7 \text{ D}$
	2,3121	1,96952	
+ 74,87	0,6108	1,92554	$\epsilon_2 = 1,9173 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,345$
	1,2053	1,93357	$d_2 = 0,68774 \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,286$
	2,0803	1,94531	$\mu = 2,09_4 \text{ D}$
	2,3121	1,94946	

Tabelle 4

Fortsetzung siehe nächste Seite

$t[^\circ\text{C}]$	$w \cdot 10^2$	ϵ	
+ 79,78	0,8034	1,92363	$\epsilon_2 = 1,9128 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,344$
	1,4329	1,93190	$d_2 = 0,68387$
	1,9339	1,93884	$\mu = 2,11_7 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,285$
	2,4287	1,94536	
+ 80,39	0,6946	1,92146	$\epsilon_2 = 1,9122 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,320$
	1,0090	1,92560	$d_2 = 0,68339$
	1,2819	1,92902	$\mu = 2,09_7 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,284$
	1,7913	1,93596	
+ 90,24	0,6108	1,90501	$\epsilon_2 = 1,8973 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,265$
	1,2053	1,91266	$d_2 = 0,67554$
	2,0803	1,92361	$\mu = 2,09_1 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,282$
	2,3121	1,92748	
+ 105,10	0,6946	1,88779	$\epsilon_2 = 1,8791 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,252$
	1,0090	1,89175	$d_2 = 0,66352$
	1,2819	1,89498	$\mu = 2,15_1 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,279$
	1,7913	1,90154	
+ 130,20	0,6946	1,85344	$\epsilon_2 = 1,8454 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,142$
	1,0090	1,85669	$d_2 = 0,64282$
	1,2819	1,86012	$\mu = 2,15_2 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,273$
	1,7913	1,86586	

Tabelle 4

Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente von Dichlorferrocen in n-Decan. Die angegebenen Werte von $\left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0$ entstammen der Auswertung der Tab. 6.

$t[^\circ\text{C}]$	$w \cdot 10^2$	ϵ	
- 20,84	0,6241	2,04148	$\epsilon_2 = 2,0332 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,320$
	1,3725	2,05134	$d_2 = 0,75903$
	1,7862	2,05657	$\mu = 1,91_2 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,264$
	2,6318	2,06802	
+ 5,00	0,6241	2,00941	$\epsilon_2 = 2,0017 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,230$
	1,3725	2,01857	$d_2 = 0,74059$
	1,7862	2,02372	$\mu = 1,96_0 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,263$
	2,6318	2,03409	
+ 30,01	0,6241	1,97975	$\epsilon_2 = 1,9728 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,124$
	1,3725	1,98829	$d_2 = 0,72218$
	1,7862	1,99298	$\mu = 1,97_1 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,262$
	2,6318	2,00232	
+ 54,90	0,6241	1,95204	$\epsilon_2 = 1,9457 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 1,015$
	1,3725	1,95946	$d_2 = 0,70329$
	1,7862	1,96391	$\mu = 1,95_6 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,261$
	2,6318	1,97236	
+ 80,33	0,6241	1,91831	$\epsilon_2 = 1,9125 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 0,925$
	1,3725	1,92515	$d_2 = 0,68343$
	1,7862	1,92900	$\mu = 1,95_1 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,260$
	2,6318	1,93688	
+ 105,13	0,6241	1,88503	$\epsilon_2 = 1,8794 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 0,894$
	1,3725	1,89168	$d_2 = 0,66350$
	1,7862	1,89536	$\mu = 2,02_0 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,258$
	2,6318	1,90297	
+ 130,20	0,6241	1,85092	$\epsilon_2 = 1,8457 \quad \left(\frac{d\epsilon}{dw}\right)_0 = 0,820$
	1,3725	1,85677	$d_2 = 0,64282$
	1,7862	1,86031	$\mu = 2,01_1 \text{ D} \quad \left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0 = 0,257$
	2,6318	1,86734	

Tabelle 5

Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente von Dibromferrocen in n-Decan. Die angegebenen Werte von $\left(\frac{dn^2}{dw}\right)_0$ entstammen der Auswertung der Tab. 7.

t[°C]	n ²					($\frac{dn^2}{dw}$) ₀
w · 10 ²	0,0000	0,6946	1,0090	1,2819	1,7913	
4,97	2,01250	2,01424	2,01550	2,01630	2,01754	0,289
w · 10 ²	0,0000	0,8034	1,4329	1,9339	2,4287	
14,10	1,99991	2,00260	2,00476	2,00623	2,00751	0,316
29,54	1,98002	1,98265	1,98464	1,98600	1,98743	0,304
42,03	1,96369	1,96601	1,96805	1,96913	1,97082	0,291
55,25	1,94729	1,94949	1,95143	1,95241	1,95437	0,285
67,26	1,93135	1,93371	1,93532	1,93713	1,93893	0,310
80,01	1,91465	1,91687	1,91847	1,91974	1,92147	0,276
w · 10 ²	0,0000	0,7928	1,5471	2,2591	2,8016	
21,04	1,99122	1,99359	1,99604	1,99776	1,99943	0,292
35,12	1,97288	1,97517	1,97711	1,97940	1,98096	0,288
47,68	1,95622	1,95857	1,96053	1,96262	1,96432	0,286
60,96	1,93896	1,94108	1,94349	1,94586	1,94749	0,309
77,12	1,91813	1,92045	1,92268	1,92393	1,92584	0,267

Tabelle 6

Quadrate der Brechungsindices von Dichlorferrocen in n-Decan.

t[°C]	n ²					($\frac{dn^2}{dw}$) ₀
w · 10 ²	0,0000	0,6241	1,3725	1,7862	2,6318	
4,96	2,01251	2,01396	2,01609	2,01709	2,01958	0,269
w · 10 ²	0,0000	0,8501	1,3202	2,0145	2,8660	
14,08	2,00057	2,00285	2,00385	2,00583	2,00812	0,263
20,41	1,99235	1,99442	1,99557	1,99725	1,99947	0,248
28,04	1,98213	1,98449	1,98562	1,98744	1,98956	0,258
35,93	1,97192	1,97416	1,97516	1,97718	1,97949	0,264
42,93	1,96242	1,96465	1,96581	1,96768	1,96998	0,262
49,44	1,95459	1,95693	1,95814	1,95993	1,96223	0,265
57,36	1,94456	1,94669	1,94810	1,94995	1,95208	0,265
65,18	1,93448	1,93719	1,93839	1,94021	1,94257	0,279
73,78	1,92366	1,92573	1,92684	1,92880	1,93096	0,256
79,95	1,91895	1,91666	1,91768	1,91926	1,92181	0,248
89,04	1,90164	1,90396	1,90504	1,90684	1,90905	0,257

Tabelle 7

Quadrate der Brechungsindices von Dibromferrocen in n-Decan.

Diskussion der gemessenen Dipolmomente.

Die gemessenen Dipolmomente des Chlor- bzw. Bromferrocens (1,59 D bzw. 1,62 D) sind nur unwesentlich größer als die Momente des Chlor- bzw. Brombenzols (1,55 D in Hexan und 1,58 D in Heptan bzw. 1,57-1,59 D in Hexan und 1,56-1,57 D in Cyclohexan) [102]. Auch hierin zeigt sich die große chemische Ähnlichkeit zwischen Ferrocen und Benzol.

Für die Momente der Dihalogenferrocene wäre im Fall völliger freier Drehbarkeit der Fünfringe nach (8) zu erwarten für

Dichlorferrocen $\mu = 2,25 \text{ D}$ und

Dibromferrocen $\mu = 2,30 \text{ D}$.

Die gemessenen Momente sind in beiden Fällen wesentlich kleiner. Daraus und aus dem Anstieg der Momente mit der Temperatur folgt, daß die Drehung der Fünfringe behindert sein muß. Über Art und Ausmaß dieser Rotationsbehinderung lassen sich allein aus den Dipolmomenten Aussagen nur unter Zuhilfenahme zusätzlicher Annahmen machen.

Nimmt man an, daß die gegenseitige Wechselwirkung der Halogenatome die beherrschende Rolle spielt, dann ließe sich das Rotationspotential als einfaches Cosinuspotential darstellen:

$$(14) \quad E = \frac{E_0}{2}(1 + \cos \varphi)$$

Einsetzen in (7) gibt

$$\overline{\mu^2} = 2\mu_0^2 \left[1 + \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \cdot e^{-\frac{E_0 \cos \varphi}{2RT}} d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{E_0 \cos \varphi}{2RT}} d\varphi} \right]$$

Eine Auswertung (analog [103]) mit $\mu_{20} = 2,075$ bzw. $\mu_{20} = 1,95 \text{ D}$

für Dichlor- bzw. Dibromferrocen ergibt $E_0 = + 338$ cal bzw. $E_0 = + 687$ cal.

Die dieser Auswertung zu Grunde liegende Annahme ist eine sehr schlechte Näherung, da die Potentialkurve nicht nur von einer Abstoßung der Cl-Atome, sondern noch von mehreren anderen Wechselwirkungen der gleichen Größenordnung bestimmt wird. Ein so bestimmter Wert E_0 gibt dann lediglich die ungefähre relative Lage der hauptsächlich das Dipolmoment bestimmenden Potentialminima an. Aus den verhältnismäßig kleinen Werten von E_0 kann man schließen, daß sich die Wechselwirkungen der beiden Ringe während der Drehung nur schwach ändern. Eine weiter ins Einzelne gehende Interpretation ist auf dieser Grundlage nicht möglich.

Physikalisch wesentlich sinnvoller ist eine zweite Interpretation der gemessenen Dipolmomente. Man geht aus von der zu erwartenden Form der Potentialkurve der Dihalogenferrocene (Abb. 4) und nimmt an, daß die Maxima so hoch sind, daß ihr Beitrag zum Gesamtmoment zu vernachlässigen ist. Das System verhält sich dann wie ein (temperaturabhängiges) Gleichgewicht zwischen definierten Rotationsisomeren, die den Energieminima entsprechen. Bezieht man die Energien auf die des Minimums bei $\varphi = 180^\circ$ als Nullpunkt, so gilt

$$(15) \quad \overline{\mu^2} = \frac{2\mu_1^2 e^{-\frac{E_1}{RT}} + 2\mu_2^2 e^{-\frac{E_2}{RT}}}{2e^{-\frac{E_1}{RT}} + 2e^{-\frac{E_2}{RT}} + 1}$$

1 entspreche $\varphi = 36^\circ$
 2 entspreche $\varphi = 108^\circ$

Gleichung (15) enthält die beiden Unbekannten E_1 und E_2 , zu deren Ermittlung zwei Wertepaare $\overline{\mu^2} - T$ benötigt werden. Für die numerische Rechnung hat sich ein halb-graphisches Verfahren als sehr zweckmäßig erwiesen:

Unter Zugrundelegung des bei T_x gemessenen μ_x werden für eine Reihe vorgegebener Werte von E_1 die zugehörigen Werte von E_2 und daraus μ_y bei T_y berechnet. Zur Berechnung der Wertepaare $E_1 - E_2$ wird (15) umgeformt zu

$$(15a) \quad e^{-\frac{E_2}{RT}} = \frac{\mu_1^2 - \mu^2}{\mu^2 - \mu_2^2} e^{-\frac{E_1}{RT}} - \frac{\mu^2}{2(\mu^2 - \mu_2^2)}$$

Man erhält in zwei Kurven die Abhängigkeit von E_1 bzw. E_2 vom Moment μ_y bei T_y . Mit dem gemessenen μ_y und seinem möglichen Fehler ergibt sich sofort das zutreffende Wertepaar $E_1 - E_2$ und dessen Unsicherheit.

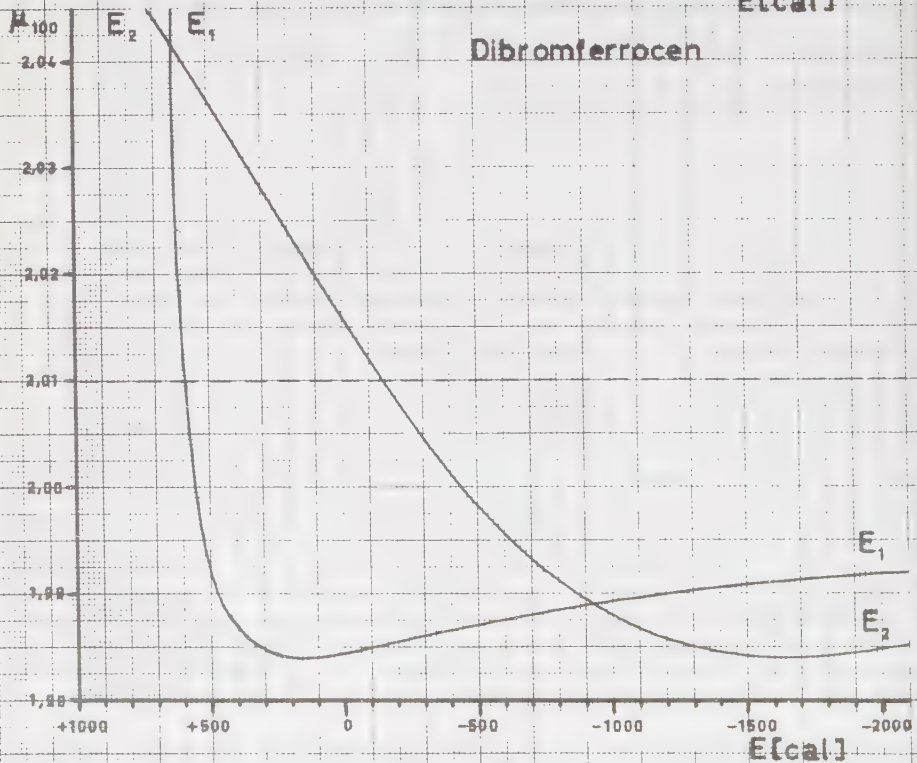
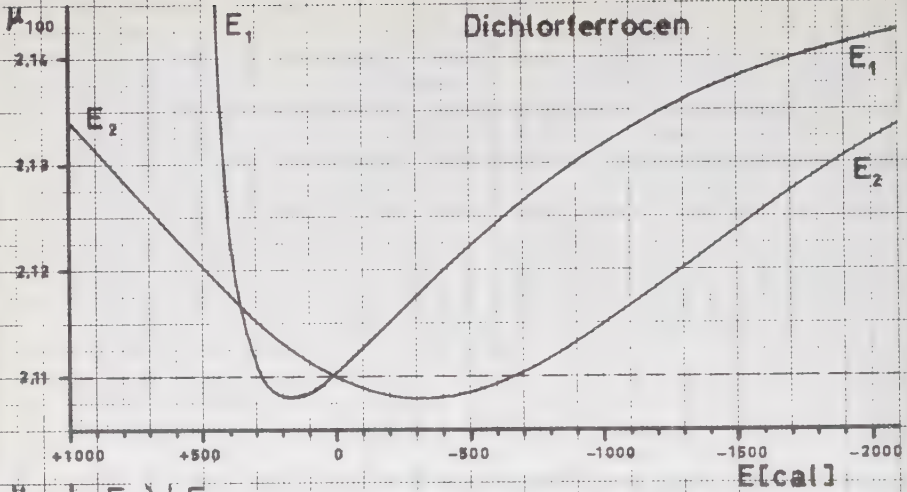
Tafel 2 enthält die mit den für 20° C gewählten Momenten $\mu_{20} = 2,075$ bzw. $\mu_{20} = 1,95$ für μ_{100} berechneten Kurvenpaare. Für Dichlorferrocen ist das Kurvensystem im ganzen Bereich doppeldeutig: der gemessene Wert $\mu_{100} = 2,11$ fordert entweder

$$\begin{array}{lll} E_1 = + 280 \text{ cal} & E_2 = & 0 \text{ cal} \quad \text{oder} \\ E_1 = & 0 \text{ cal} & E_2 = - 670 \text{ cal.} \end{array}$$

Für Dibromferrocen ist das Kurvensystem eindeutig, es ergibt sich mit $\mu_{100} = 2,11$

$$E_1 = + 600 \text{ cal} \quad E_2 = - 150 \text{ cal.}$$

Diese Energiewerte lassen sich dahingehend interpretieren, daß die gegenseitige Wechselwirkung der beiden halogensubstituierten Fünfringe nicht sehr groß sein kann. Sie ist z.B. wesentlich kleiner als die der Halogenmethylgruppen in den entsprechenden Dihalogenäthanen [104], bei denen die Energiedifferenzen der Konformeren (bei $\varphi = \pm 60^\circ$ [„gauche“] und $\varphi = 180^\circ$ [„trans“]) 1000 - 1500 cal ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) bzw. 1400 - 2000 cal ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) betragen. Da die valenztheoretischen Untersuchungen [15, 29, 30] übereinstimmend ergeben, daß eine Rotationsbehinde-



Tafel 2

Die Ermittlung der relativen Energien der Minima
der Potentialkurven der Dihalogenferrocene

ung im Ferrocen (ebenso wie im Äthan) nur durch „sterische“ Wechselwirkung der beiden Molekülhälften und nicht durch die Elektronenverteilung der die Drehachse bildenden Valenz erzeugt werden kann, folgt daraus sofort, daß die Rotationsbehinderung im unsubstituierten Ferrocen ebenfalls wesentlich kleiner als die im Äthan sein muß.

In dem folgenden Teil soll versucht werden, theoretisch die Potentialkurven des Ferrocens und seiner Halogenderivate zu berechnen. Es ist zu untersuchen, wie weit die Ergebnisse dieser Berechnungen mit den aus der Messung der Dipolmomente der Halogenferrocene abgeleiteten Folgerungen übereinstimmen.

Die Berechnung der Potentialkurven der inneren Rotation.

1. Die Molekülgeometrie

Die Röntgenstrukturanalyse [16] gibt die Abmessungen des Ferrocengerüsts zu

Radius $a = 1,19 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 11)

Ringabstand $c = 3,33 \text{ \AA}$

Für die Längen der C-H -, C-Cl - und C-Br - Bindungen werden die Mittelwerte der aromatischen Verbindungen [105] benutzt:

C-H $r = 1,08 \text{ \AA}$

C-Cl $r = 1,70 \text{ \AA}$

C-Br $r = 1,87 \text{ \AA}$

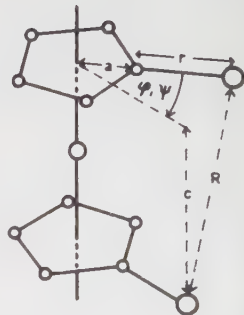


Abb. 11

Das Molekülgerüst
des Ferrocens

Der Rotationswinkel φ (vgl. Abb. 11) wird

bei den Dihalogenferrocenen zwischen den beiden Halogenatomen, sonst zwischen zwei beliebigen Atomen gemessen.

Der in gleicher Weise wie φ gemessene Winkel zwischen zwei Atomen bzw. Bindungen, der das Ausmaß ihrer Wechselwirkung bestimmt, wird als Wechselwirkungswinkel ψ bezeichnet.

Wechselwirkungswinkel von $0,36,72,108...180^\circ$ werden auch einfach durch die Indices 1, 2...6 bezeichnet.

Alle Energien sind, wenn nicht anders vermerkt, in cal/Mol, alle Abstände in $\text{\AA}$ (10^{-8} cm) angegeben.

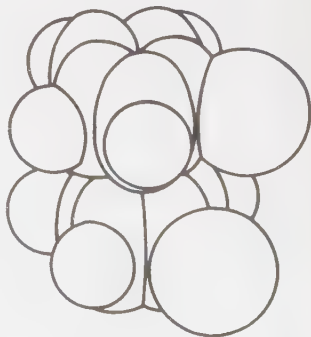


Abb. 12

Molekül eines Dihalogen-
ferrocens

2. Die Abstoßungs- und Dispersionsenergie (sterische Energie).

Für die sterische Energie zweier Halogenatome werden die (exp-6) - Potentialfunktionen [42,47] der entsprechenden Edelgasatome angesetzt, für Wasserstoffatome die Potentialfunktion des $^3\Sigma$ -Zustandes [42]:

$$\text{H} \cdots \text{H} \quad E = 3,7164 \cdot 10^3 e^{-3,0708 R} - 89,52 \cdot R^{-6}$$

$$\text{Cl} \cdots \text{Cl} \quad E = 2,208 \cdot 10^5 e^{-3,621 R} - 1,430 \cdot 10^3 \cdot R^{-6}$$

$$\text{Br} \cdots \text{Br} \quad E = 4,694 \cdot 10^4 e^{-2,76 R} - 3,888 \cdot 10^3 \cdot R^{-6}$$

$$\text{Cl} \cdots \text{H} \quad E = 2,8646 \cdot 10^4 e^{-3,346 R} - 3,5779 \cdot 10^2 \cdot R^{-6}$$

$$\text{Br} \cdots \text{H} \quad E = 1,3208 \cdot 10^4 e^{-2,915 R} - 5,8997 \cdot 10^2 \cdot R^{-6}$$

$$\text{C} \cdots \text{C} \quad E = 2,2708 \cdot 10^8 \cdot R^{-12} - 2,0487 \cdot 10^5 \cdot R^{-6}$$

Die Potentialfunktion des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms senkrecht zur Bindungsebene wurde aus der gemessenen Kompressibilität des Graphits in der c-Richtung berechnet.

Man berechnet dazu die Wechselwirkung zweier zweidimensional-unendlicher Schichten A und B des Graphits. A liege in der xy-Ebene, B im Gleichgewichtsabstand c_0 bzw. dem kleineren Abstand $c = c_0 - z$ darüber. Die potentielle Energie der Wechselwirkung eines Atoms der Schicht A mit einem Atom der Schicht B ist

$$e = b \cdot R^{-12} - a \cdot R^{-6}$$

Die potentielle Energie der Wechselwirkungen des Atoms im Punkt O mit allen Atomen der Schicht B ist

$$e = b \sum R^{-12} - a \sum R^{-6} \quad \text{oder}$$

$$E = B \sum R^{-12} - A \sum R^{-6} \quad \text{bezogen auf } N_L \text{ Atome.}$$

$$\text{Mit } R^2 = x^2 + y^2 + c^2$$

$$= x^2 + y^2 + (c_0 - z)^2$$

$$= R_0^2 + z^2 - 2c_0 z \quad \text{wird}$$

$$\frac{dE}{dz} = 12B(c_0 - z) \sum R^{-14} - 6A(c_0 - z) \sum R^{-8}$$

$$\frac{d^2E}{dz^2} = 12B \left[14(c_0 - z)^2 \sum R^{-16} - \sum R^{-14} \right] - 6A \left[8(c_0 - z)^2 \sum R^{-10} - \sum R^{-8} \right]$$

Im Potentialminimum ($z = 0$) ist $\frac{dE}{dz} = 0$:

$$A = 2B \frac{\sum R_0^{-14}}{\sum R_0^{-8}}, \text{ damit}$$

$$\frac{d^2E}{dz^2} = 12B \left[14(c_0 - z)^2 \sum R^{-16} - \sum R^{-14} - \frac{\sum R_0^{-14}}{\sum R_0^{-8}} (8(c_0 - z)^2 \sum R^{-10} - \sum R^{-8}) \right]$$

Für $z = 0$:

$$(16) \left(\frac{d^2E}{dz^2} \right)_0 = 24Bc_0^2 \left[7 \sum R_0^{-16} - 4 \frac{\sum R_0^{-14} \cdot \sum R_0^{-10}}{\sum R_0^{-8}} \right]$$

$$= 24Bc_0^2 \cdot f$$

Für $z \ll c_0$ gilt die Näherungsgleichung

$$\frac{d^2E}{dz^2} \approx 24B(c_0 - z)^2 \cdot f$$

Die Kompressibilität von Graphit [106] parallel zur c-Achse läßt sich ausdrücken als

$$\frac{z}{c_0} = 2,8 \cdot 10^{-6} p - 4,5 \cdot 10^{-11} p^2 \quad p \text{ in } \text{kp} \cdot \text{cm}^{-2}$$

In eine Potenzreihe in z umgeformt und auf neue Einheiten umgerechnet (p in $\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3}$, z in $\text{\AA}$) :

$$p = 2,495 \cdot 10^3 z + 4,27 \cdot 10^3 z^2 + 1,47 \cdot 10^4 z^3 + \dots$$

Bezogen auf die N_L Atomen zugehörige Fläche F der Schicht ist

$$dE = K \cdot dz \quad \text{oder, da } K = p \cdot F \quad K = \text{Kraft auf die Fläche } F$$

$$\frac{dE}{dz} = F \cdot p \quad p = \text{Druck}$$

$$\frac{d^2E}{dz^2} = F \cdot \frac{dp}{dz}$$

$$(17) \left(\frac{d^2E}{dz^2} \right)_0 = F \cdot \left(\frac{dp}{dz} \right)_0$$

Aus (16) und (17)

$$(18) \quad F\left(\frac{dp}{dz}\right)_0 = 24 B c_0^2 \cdot f$$

Aus der Abb. 13 ergibt sich, daß für ein C-Atom der Schicht B zwei gleich häufige Lagen möglich sind:

1. Über einem Atom der Schicht A: ●
2. Über der Mitte eines C_6 -Sechsecks der Schicht A: ○

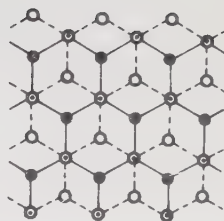


Abb. 13

Projektion zweier Schichtebenen des Graphits in der c-Richtung

In Wirklichkeit sind beide Lagen identisch: Ein Atom der Schicht B, das A gegenüber Lage 1 hat, besitzt der dritten Schicht C gegenüber die Lage 2 und umgekehrt, die c-Achse der Elementarzelle ist gleich dem doppelten Schichtabstand.

Für ein C-Atom der einen Schicht lassen sich die Wechselwirkungspartner in der zweiten Schicht in mehrere Gruppen einteilen:

1. Lage

$$n = 6 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k)^2 \right]$$

$$k = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 1, 2, 3, \dots, k$$

$$m = 0, 1, 2, 3, \dots, k$$

n = Zahl der Wechselwirkungen für jede Kombination klm

$$n = 12 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k)^2 + 3l^2 \right]$$

$$n = 6 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+1)^2 \right]$$

$$n = 12 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+1)^2 + 3l^2 \right]$$

$$n = 12 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+1,5)^2 + 3(m+0,5)^2 \right]$$

$$n = 12 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+2,5)^2 + 3(m+0,5)^2 \right]$$

2. Lage

Die Gleichungen der zweiten Lage entsprechen denen der ersten, nur daß statt $3k$ steht $3k+1$.

Aufsummierung und Teilung durch 2 ergibt

$$n = 3 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k)^2 \right]$$

$$n = 6 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k)^2 + 3 \cdot 1^2 \right]$$

$$n = 6 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+1)^2 \right]$$

$$n = 12 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+1)^2 + 3 \cdot 1^2 \right]$$

$$n = 6 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+1,5)^2 + 3(m+0,5)^2 \right]$$

$$n = 3 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+2)^2 \right]$$

$$n = 6 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+2)^2 + 3 \cdot 1^2 \right]$$

$$n = 12 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+2,5)^2 + 3(m+0,5)^2 \right]$$

$$n = 6 \quad R^2 = a_0^2 \left[\frac{c^2}{a_0^2} + (3k+3,5)^2 + 3(m+0,5)^2 \right]$$

Die Berechnung dieser Reihen gibt für $c = c_0$

k	$a_0^8 \sum R_0^{-8}$	$a_0^{10} \sum R_0^{-10}$	$a_0^{14} \sum R_0^{-14}$	$a_0^{16} \sum R_0^{-16}$
0	$8,3338 \cdot 10^{-3}$	$1,2570 \cdot 10^{-3}$	$3,1786 \cdot 10^{-5}$	$5,2291 \cdot 10^{-6}$
1	8,5616	1,2690	3,1825	5,2315
2	8,5693	1,2691	3,1825	5,2315
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
∞	$8,5697 \cdot 10^{-3}$	$1,2691 \cdot 10^{-3}$	$3,1825 \cdot 10^{-5}$	$5,2315 \cdot 10^{-6}$

Mit $a_0 = 1,4210 \text{ \AA}$ und $c_0 = 3,3539 \text{ \AA}$ [105] wird

$$B = 2,2708 \cdot 10^8 \text{ [cal} \cdot \text{\AA}^{12}] \quad A = 2,0487 \cdot 10^5 \text{ [cal} \cdot \text{\AA}^6].$$

Der Abstand zweier Substituenten (H,X) am Ferrocengerüst beträgt

$$(19) \quad R^2 = (r_1 + a)^2 + (r_2 + a)^2 - 2(r_1 + a)(r_2 + a)\cos\varphi + c^2$$

für $r_1 = r_2$:

$$(19a) \quad R^2 = 2(r+a)^2(1-\cos\varphi) + c^2$$

Die berechneten Abstände sind in Tabelle 8, die sterischen Wechselwirkungen je eines Atompaars in Tabelle 9 zusammengefaßt. Auf die Berechnung der C...Cl- und C...Br-Wechselwirkungen wurde verzichtet, da diese, wie aus den Werten der C...H-Wechselwirkungen abzusehen, gegenüber den sonstigen Wechselwirkungsenergien der Cl- und Br-Atome zu vernachlässigen sind.

	0°	36°	72°	108°	144°	180°
C...C	3,330	3,414	3,612	3,847	4,026	4,094
C...H	3,501	3,646	3,998	4,396	4,693	4,802
H...H	3,330	3,614	4,383	4,958	5,454	5,631
Cl...Cl	3,330	3,779	4,758	5,741	6,429	6,671
Cl...H	3,387	3,739	4,532	5,353	5,934	6,140
Br...Br	3,330	3,829	4,902	5,967	6,706	6,968
Br...H	3,422	3,792	4,617	5,469	6,070	6,284

Tabelle 8

Abstände der Atome in undeformierten Ferrocenmolekülen

Die Zahl der C...C - bzw. H...H -Wechselwirkungen im Ferrocen beträgt bei $\varphi = 0^\circ$ 5 $\varphi = 0^\circ$ $\varphi = 36^\circ$ 10 $\varphi = 36^\circ$
 10 $\varphi = 72^\circ$ 10 $\varphi = 108^\circ$
 10 $\varphi = 144^\circ$ 5 $\varphi = 180^\circ$

Die Zahl der C...H -Wechselwirkungen ist jeweils doppelt so groß.

	0°	36°	72°	108°	144°	180°
C...C	- 28,1	- 38,5	- 46,2	- 41,6	- 35,6	- 33,3
C...H	0,0	- 0,4	- 0,6	- 0,4	- 0,3	- 0,3
H...H	+ 60,0	+ 16,2	- 7,3	- 5,2	- 3,3	- 2,8
Cl...Cl	+ 232	-238	-116	- 40	- 20	- 14
Cl...H	+ 108	- 25	- 34	- 15	- 8	- 6,5
Br...Br	+1935	- 30	-219	- 82	- 42	- 34
Br...H	+ 247	+ 10	- 42	- 20,3	- 11,5	- 9,5

Tabelle 9

Sterische Energie je einer Wechselwirkung in undeformierten Molekülen.

Die sterischen Beiträge zur Rotationsbehinderung des Ferrocens betragen

C...C -Wechselwirkung	+ 8,8
C...H -Wechselwirkung	+ 1,2
H...H -Wechselwirkung	<u>+ 143,0</u>

$$E_s^0 = + 153 \text{ cal/Mol}$$

Die sterische Rotationsbehinderung des Ferrocens stammt fast ausschließlich aus der Wechselwirkung der H-Atome. Sie ist so klein, daß sie beim Fehlen einer anderen (elektrostatischen) Hinderung experimentell nicht nachweisbar wäre.

Bei monosubstituierten Ferrocenen beträgt die Anzahl der einzelnen Wechselwirkungen der Substituenten

bei $\varphi = 0^\circ$	1 X...H ₁	bei $\varphi = 36^\circ$	2 X...H ₂
	2 X...H ₃		2 X...H ₄
	2 X...H ₅		1 X...H ₆
	4 H...H ₁		8 H...H ₂
	8 H...H ₃		8 H...H ₄
	8 H...H ₅		4 H...H ₆

Die sterischen Beiträge zur Rotationsbehinderung der Monohalogenferrocene sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Chlorferrocen

C...C	+	9
C...H	+	1
H...H	+	114
Cl...H	+	117

$$E_S^0 = + 241 \text{ cal/Mol}$$

Bromferrocen

C...C	+	9
C...H	+	1
H...H	+	114
Br...H	+	170

$$E_S^0 = + 294 \text{ cal/Mol}$$

Tabelle 10

Sterische Hinderungsenergie der Monohalogenferrocene in undeformierten Molekülen.

Disubstituierte Ferrocene besitzen keine symmetrische Potentialkurve mehr mit 5 gleichen Maxima bzw. Minima (vgl. Abb. 4). Es treten folgende Wechselwirkungen auf:

$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 36^\circ$	$\varphi = 72^\circ$	$\varphi = 108^\circ$	$\varphi = 144^\circ$	$\varphi = 180^\circ$
1 X...X ₁	1 X...X ₂	1 X...X ₃	1 X...X ₄	1 X...X ₅	1 X...X ₆
	2 X...H ₂	2 X...H ₁	4 X...H ₂	2 X...H ₁	4 X...H ₂
4 X...H ₃	4 X...H ₄	2 X...H ₃	2 X...H ₄	4 X...H ₃	4 X...H ₄
4 X...H ₅	2 X...H ₆	4 X...H ₅	2 X...H ₆	2 X...H ₅	
4 H...H ₁	7 H...H ₂	3 H...H ₁	6 H...H ₂	3 H...H ₁	6 H...H ₂
6 H...H ₃	6 H...H ₄	7 H...H ₃	7 H...H ₄	6 H...H ₃	6 H...H ₄
6 H...H ₅	3 H...H ₆	6 H...H ₅	3 H...H ₆	7 H...H ₅	4 H...H ₆

Die sterischen Energien E_S^0 (bezogen auf die Energie des Minimums bei $\varphi = 180^\circ$ als Nullpunkt) der Dihalogenferrocene sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Diese für ein undeformiertes Molekül geltenden Zahlenwerte werden durch die Deformation wesentlich verändert: Tabelle 22.

Dichlorferrocen

	$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 36^\circ$	$\varphi = 72^\circ$	$\varphi = 108^\circ$	$\varphi = 144^\circ$
C...C	+ 9	0	+ 9	0	+ 9
C...H	+ 1	0	+ 1	0	+ 1
H...H	+ 158	+ 19	+ 81	- 2	+ 85
Cl...Cl	+ 246	- 224	- 102	- 26	- 6
Cl...H	- 8	+ 37	+ 276	+ 17	+ 224
$E_S^0 =$	+ 406	- 168	+ 265	- 11	+ 313

Dibromferrocen

	$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 36^\circ$	$\varphi = 72^\circ$	$\varphi = 108^\circ$	$\varphi = 144^\circ$
C...C	+ 9	0	+ 9	0	+ 9
C...H	+ 1	0	+ 1	0	+ 1
H...H	+ 158	+ 19	+ 81	- 2	+ 85
Br...Br	+ 1969	+ 4	- 185	- 48	+ 8
Br...H	- 173	- 39	+ 405	+ 21	+ 344
$E_S^0 =$	+ 1964	- 16	+ 311	- 29	+ 431

Tabelle 11

Sterische Energien der Extremwerte der Potentialkurven des Dichlor- und Dibromferrocens in undeformierten Molekülen.

3. Die elektrostatischen Pol- und Induktionskräfte.

Eine Durchrechnung zeigt, daß die Induktionsenergie sehr klein ist gegenüber der Polenergie und die Größenordnung von deren Fehler besitzt. Die Induktionsenergie wird deshalb vernachlässigt.

Die elektrostatische Wechselwirkung zweier Ladungswolken (Bindungen) wird beschrieben durch Gleichung (10a). Die punktförmigen Dipol- und Quadrupolmomente werden als im Mittelpunkt der Bindungen liegend angenommen. Die Abstände R_i und Winkel ϑ_i und ζ_i berechnen sich aus der Geometrie der Moleküle wie folgt:

1. C-C...C-C (vgl. Abb. 14)

A und B stellen die Mittelpunkte zweier C-C -Bindungen der beiden Ringe dar. Dann gilt:

$$R^2 = c^2 + 2r^2(1 - \cos\psi) \quad r = 1,132 \text{ \AA}$$

$$\cos\vartheta = \frac{r}{R} \sin\psi$$

$$\sin\alpha = \frac{\sin\frac{\psi}{2}}{\sin\vartheta}, \quad \zeta = 180^\circ - 2\alpha$$

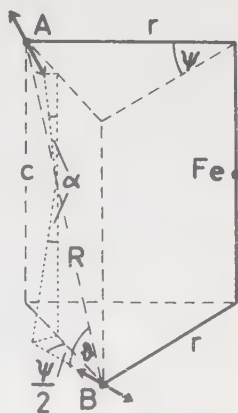


Abb. 14

2. C-C...C-X (vgl. Abb. 15)

X = H, Halogen. A stellt den Mittelpunkt der C-X -Bindung, B den Mittelpunkt einer C-C -Bindung dar. Dann gilt

$$R^2 = c^2 + r_A^2 + r_B^2 - 2r_A r_B \cos\psi \quad r_H = 1,730 \text{ \AA}$$

$$\vartheta^2 = \frac{r_A^2 + r_B^2 - 2r_A r_B \cos\psi}{R^2} \quad r_{Cl} = 2,040 \text{ \AA}$$

$$r_{Br} = 2,125 \text{ \AA}$$

$$\sin\beta_A = \sin\psi \frac{r_B}{\vartheta} \quad r_B = 1,132 \text{ \AA}$$

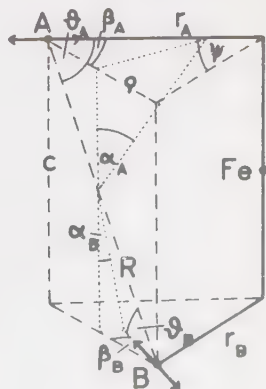


Abb. 15

$$\beta_B = 90^\circ - (\beta_A + \psi)$$

$$\cos \vartheta_{A,B} = \frac{r}{R} \cos \beta_{A,B}$$

$$\sin \alpha_{A,B} = \frac{\sin \beta_{A,B}}{\sin \vartheta_{A,B}}$$

$$\zeta = 180^\circ - (\alpha_A + \alpha_B)$$

3. C-X...C-Y (vgl. Abb. 16)

X, Y = H, Halogen. A und B stellen die Mittelpunkte der C-X - bzw. C-Y - Bindungen dar. Dann gilt

$$R^2 = c^2 + r_A^2 + r_B^2 - 2r_A r_B \cos \psi$$

$$q^2 = r_A^2 + r_B^2 - 2r_A r_B \cos \psi$$

$$\sin \beta_A = \frac{r_B}{q} \sin \psi$$

$$\beta_B = 180^\circ - (\beta_A + \psi)$$

$$\cos \vartheta_{A,B} = \frac{r}{R} \cos \beta_{A,B}$$

$$\sin \alpha_{A,B} = \frac{\sin \beta_{A,B}}{\sin \vartheta_{A,B}}$$

$$\zeta = 180^\circ - (\alpha_A + \alpha_B)$$

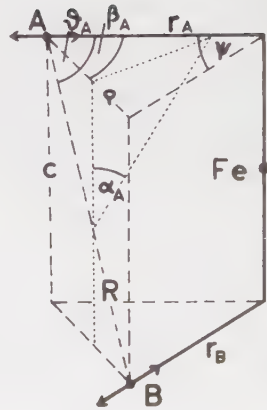


Abb. 16

Die mit Gleichung (10a) berechneten elektrostatischen Wechselwirkungsenergien zweier Bindungen lassen sich in Abhängigkeit von den Zahlenwerten der Dipolmomente [10^{-18} ese] bzw. Quadrupolmomente [10^{-26} ese] ausdrücken als

$$E_{DD} = \mu_A^2 \cdot f_{DD}$$

$$E_{DQ} = \mu_A \cdot \theta_B \cdot f_{DQ}$$

$$E_{QQ} = \theta_A \cdot \theta_B \cdot f_{QQ}$$

unter der Annahme, daß das Dipolmoment der C-H -Bindung im Ferrocen gleich Null ist, so daß nur die C-Halogenbindungen polar sind.

Die Werte der Faktoren f für die einzelnen Wechselwirkungswinkel ψ sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

	$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 36^\circ$	$\varphi = 72^\circ$	$\varphi = 108^\circ$	$\varphi = 144^\circ$	$\varphi = 180^\circ$
f_{DD}						
C-Cl...C-Cl	+ 389,63	+ 269,27	+ 138,03	+ 92,68	+ 81,10	+ 78,86
C-Br...C-Br	+ 389,63	+ 265,71	+ 136,06	+ 92,38	+ 80,87	+ 78,49
f_{DQ}						
C-C...C-Cl	- 40,004	- 71,013	- 79,693	- 56,460	- 38,706	- 33,273
C-C...C-Br	- 42,298	- 69,203	- 75,715	- 53,223	- 36,928	- 32,056
C-Cl...C-Cl	0,000	+ 19,914	+ 10,627	+ 0,188	- 0,624	+ 0,036
C-Cl...C-H	- 47,280	- 19,788	- 5,408	- 5,973	- 5,417	- 4,869
C-Br...C-Br	0,000	+ 20,306	+ 12,170	+ 5,407	+ 3,198	+ 3,912
C-Br...C-H	- 58,916	- 26,799	- 7,333	- 5,477	- 4,078	- 3,318
f_{QQ}						
C-C...C-C	+ 79,057	+ 32,162	+ 0,314	+ 15,104	+ 27,639	+ 30,585
C-C...C-H	+ 20,534	+ 7,444	- 13,907	- 16,868	- 10,552	- 7,432
C-C...C-Cl	+ 14,400	- 5,974	- 22,666	- 18,715	- 10,527	- 7,229
C-C...C-Br	+ 12,594	- 6,484	- 24,024	- 19,047	- 10,356	- 7,109
C-H...C-H	+ 79,057	+ 48,808	+ 13,609	- 4,316	- 11,520	- 13,273
C-Cl...C-Cl	+ 79,057	+ 45,016	+ 11,381	- 1,786	- 5,655	- 6,387
C-Cl...C-H	+ 70,793	+ 42,862	+ 11,664	- 3,067	- 8,273	- 9,410
C-Br...C-Br	+ 79,057	+ 43,925	+ 10,853	- 1,208	- 4,482	- 5,040
C-Br...C-H	+ 65,922	+ 40,024	+ 10,945	- 2,767	- 7,494	- 8,499

Tabelle 12

Faktoren der elektrostatischen Energie je einer Wechsel-
wirkung in undeformierten Molekülen.

Die elektrostatische Hinderungsenergie des Ferrocens läßt sich dann in der Form schreiben

$$E_e^0 = + 49,23 \cdot \theta_{C-C}^2 - 21,04 \cdot \theta_{C-C} \cdot \theta_{C-H} + 37,62 \cdot \theta_{C-H}^2$$

Für die Quadrupolmomente der C-H - und C-C - Bindungen sind die Werte

$$\theta_{C-H} = 2,22 \cdot 10^{-26} \text{ ese} \quad (\text{für } \mu_{C-H} = 0) \quad \text{und}$$

$$\theta_{C-C} = 5,10 \cdot 10^{-26} \text{ ese}$$

errechnet worden [78,79]. Der Wert für die C-C - Bindung bezieht sich auf eine aliphatische σ -Bindung der Länge 1,542 Å zwischen sp^3 -hybridisierten C-Atomen. Im Ferrocen liegen sp^2 -hybridisierte C-Atome mit einem Abstand von 1,40 Å vor. Zusätzlich zu der σ -C-C - Bindung treten π -Bindungen auf, die von den 4 nicht an der Ring-Fe-Bindung beteiligten π -Elektronen des Rings gebildet werden. Demgemäß ist die Elektronenverteilung um die C-C - Achse nicht mehr rotationssymmetrisch, so daß $\theta_{xx} \neq \theta_{yy}$ und Gleichung (10a) nicht mehr anwendbar wäre. Die π -Elektronen besitzen jedoch eine bezüglich der Ring-Fe-Ring-Achse rotationssymmetrische Verteilung, so daß bei einer Rotation der Ringe keine zusätzlichen Kräfte auftreten. Daher braucht man nur das Quadrupolmoment der rotationssymmetrischen σ -Bindung zu berücksichtigen. Versucht man, das Quadrupolmoment auf die kürzere Bindungslänge von 1,40 Å zu korrigieren, so ergibt sich $\theta_{C-C} \approx 4,07 \cdot 10^{-26} \text{ ese}$. Selbstverständlich kann dieser Wert nur den Charakter einer Näherung haben. Dann wird

$$E_e^0 = + 817 - 190 + 185 = + 812 \text{ cal/Mol}$$

Die elektrostatische Rotationsbehinderung in Ferrocen wird damit nur von der Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung der C-C - Bindungen erzeugt, die Wechselwirkungen der C-H - Bindungen

untereinander und mit den C-C - Bindungen heben sich auf.

Die allgemeine Form der elektrostatischen Hinderungsenergie der Monohalogenferrocene ist

$$E_e^0 = + 49,23 \cdot \theta_{C-C}^2 - 18,936 \cdot \theta_{C-C} \cdot \theta_{C-H} + 4,621 \cdot \theta_{C-C} \cdot \theta_{C-Cl} \\ + 30,096 \cdot \theta_{C-H}^2 + 7,395 \cdot \theta_{C-H} \cdot \theta_{C-Cl} + 11,417 \cdot \mu_{C-Cl} \cdot \theta_{C-C} \\ - 12,539 \cdot \mu_{C-Cl} \cdot \theta_{C-H} \quad \text{bzw.}$$

$$E_e^0 = + 49,23 \cdot \theta_{C-C}^2 - 18,936 \cdot \theta_{C-C} \cdot \theta_{C-H} + 2,005 \cdot \theta_{C-C} \cdot \theta_{C-Br} \\ + 30,096 \cdot \theta_{C-H}^2 + 6,809 \cdot \theta_{C-H} \cdot \theta_{C-Br} + 9,324 \cdot \mu_{C-Br} \cdot \theta_{C-C} \\ - 13,868 \cdot \mu_{C-Br} \cdot \theta_{C-H}$$

Für die Quadrupolmomente der C-Cl - bzw. C-Br - Bindung existieren bis jetzt noch keine berechneten Werte. Es sind auch noch keine Quadrupolmomente von Verbindungen, die derartige Bindungen enthalten, gemessen worden. Damit bleibt zur Abschätzung der Zahlenwerte von θ_{C-Cl} und θ_{C-Br} nur die Möglichkeit, aus dem bei einer Temperatur gemessenen Dipolmoment der Dihalogenferrocene die Quadrupolmomente zu ermitteln. Dabei gehen alle Fehler der Potentialberechnung mit ein, so daß die erhaltenen Zahlenwerte der Quadrupolmomente C-Cl bzw. C-Br nur orientierenden Charakter haben können.

Eine Auswertung der Dipolmomente des Dichlor- und Dibromferrocens bei 20° gibt die Werte $\theta_{C-Cl} = 3,60 \cdot 10^{-26}$ und $\theta_{C-Br} = 4,96 \cdot 10^{-26}$ (s. unten). Setzt man für μ_{C-X} die Dipolmomente der Monohalogenferrocene ein, so ergeben sich für die einzelnen elektrostatischen Wechselwirkungen die Werte der Tab. 13.

Chlorferrocen		Bromferrocen	
$C-C \cdots C-C$	+ 817	$C-C \cdots C-C$	+ 817
$C-C \cdots C-H$	- 171	$C-C \cdots C-H$	- 171
$C-C \cdots C-Cl$	+ 142	$C-C \cdots C-Br$	+ 102
$C-H \cdots C-H$	+ 148	$C-H \cdots C-H$	+ 148
$C-Cl \cdots C-H$	+ 15	$C-Br \cdots C-H$	+ 25
$E_e^O = + 951 \text{ cal/Mol}$		$E_e^O = + 921 \text{ cal/Mol}$	

Tabelle 13

Elektrostatische Hinderungsenergie des Chlor- bzw. Bromferrocens für undeformierte Moleküle.

Aufgegliedert nach der Art der Wechselwirkungen:

Chlorferrocen	Bromferrocen
$E_{DQ} = + 30 \text{ cal/Mol}$	$E_{DQ} = + 12 \text{ cal/Mol}$
$E_{QQ} = + 921 \text{ cal/Mol}$	$E_{QQ} = + 909 \text{ cal/Mol}$
$E_e^O = + 951 \text{ cal/Mol}$	$E_e^O = + 921 \text{ cal/Mol}$

Dieses Ergebnis läßt sich so interpretieren, daß der weit überwiegende Anteil der elektrostatischen Hinderungsenergie durch die gegenseitige Wechselwirkung der C-C - Quadrupole erzeugt wird. Der Fehler dieses Moments bedingt dann fast ausschließlich den Fehler der elektrostatischen Hinderungsenergie E_e .

Die allgemeine Form der Einzelbeiträge zur elektrostatischen Energie der einzelnen Rotationsformen der Dihalogenferrocene siehe Tab. 14.

Um daraus die Abhängigkeit der Potentialkurve vom Zahlenwert des Quadrupolmomentes der C-Cl - bzw. C-Br - Bindung zu erhalten, werden alle übrigen Momente eingesetzt: Tab. 15.

	$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 36^\circ$	$\varphi = 72^\circ$	$\varphi = 108^\circ$	$\varphi = 144^\circ$	$\varphi = 180^\circ$
C-C...C-C	θ_{C-C}^2	+ 674,815	+ 674,815	+ 625,585	+ 674,815	+ 625,585
C-C...C-H	$\theta_{C-C} \cdot \theta_{C-H}$	- 227,072	- 227,072	- 210,240	- 227,072	- 210,240
C-C...C-Cl	$\mu_{C-Cl} \cdot \theta_{C-Cl}$	- 276,802	- 276,802	- 288,219	- 276,802	- 288,219
C-H...C-H	$\theta_{C-Cl} \cdot \theta_{C-Cl}$	- 51,986	- 51,986	- 56,607	- 51,986	- 56,607
C-Cl...C-Cl	θ_{C-H}^2	+ 328,762	+ 263,314	+ 222,817	+ 238,185	+ 213,860
	μ_{C-Cl}^2	+ 389,63	+ 138,03	+ 92,68	+ 81,10	+ 78,86
	$\mu_{C-Cl} \cdot \theta_{C-Cl}$	0,000	+ 10,627	+ 0,188	- 0,624	+ 0,036
C-Cl...C-H	θ_{C-Cl}^2	+ 79,057	+ 11,381	- 1,786	- 5,655	- 6,387
	$\mu_{C-Cl} \cdot \theta_{C-H}$	- 43,300	- 127,044	- 100,836	- 127,026	- 103,044
	$\theta_{C-Cl} \cdot \theta_{C-H}$	+ 13,564	+ 131,822	+ 146,494	+ 171,696	+ 159,180
C-C...C-C	θ_{C-C}^2	+ 674,815	+ 674,815	+ 625,585	+ 674,815	+ 625,585
C-C...C-H	$\theta_{C-C} \cdot \theta_{C-H}$	- 227,072	- 227,072	- 210,240	- 227,072	- 210,240
C-C...C-Br	$\mu_{C-Br} \cdot \theta_{C-Br}$	- 267,584	- 267,584	- 276,908	- 267,584	- 276,908
C-H...C-H	$\theta_{C-Br} \cdot \theta_{C-Br}$	- 56,166	- 56,166	- 58,171	- 56,166	- 58,171
C-Br...C-Br	θ_{C-H}^2	+ 328,762	+ 263,314	+ 222,817	+ 238,185	+ 213,860
	μ_{C-Br}^2	+ 389,63	+ 136,06	+ 92,38	+ 80,87	+ 78,49
	$\mu_{C-Br} \cdot \theta_{C-Br}$	0,000	+ 20,306	+ 5,407	+ 3,198	+ 3,912
	$\theta_{C-Br} \cdot \theta_{C-Br}$	+ 79,057	+ 43,925	+ 10,853	- 1,208	- 5,040
C-Br...C-H	$\mu_{C-Br} \cdot \theta_{C-H}$	- 45,644	- 82,142	- 148,810	- 155,320	- 129,104
	$\theta_{C-Br} \cdot \theta_{C-H}$	+ 13,804	+ 123,758	+ 137,564	+ 160,636	+ 149,028

Tabelle 14

Allgemeine Form der elektrostatischen Energien
des Dichlor- und Dibromferrocens.

Dichlorferrocen

$\varphi = 0^\circ$	$E_e^0 = + 2297 - 304,5 \theta_{C-Cl} + 85,44 \theta_{C-Cl}^2$
$\varphi = 36^\circ$	$E_e^0 = + 890 - 200,5 \theta_{C-Cl} + 51,40 \theta_{C-Cl}^2$
$\varphi = 72^\circ$	$E_e^0 = + 1046 - 25,1 \theta_{C-Cl} + 17,77 \theta_{C-Cl}^2$
$\varphi = 108^\circ$	$E_e^0 = + 87 - 27,9 \theta_{C-Cl} + 4,60 \theta_{C-Cl}^2$
$\varphi = 144^\circ$	$E_e^0 = + 779 + 45,5 \theta_{C-Cl} + 0,73 \theta_{C-Cl}^2$

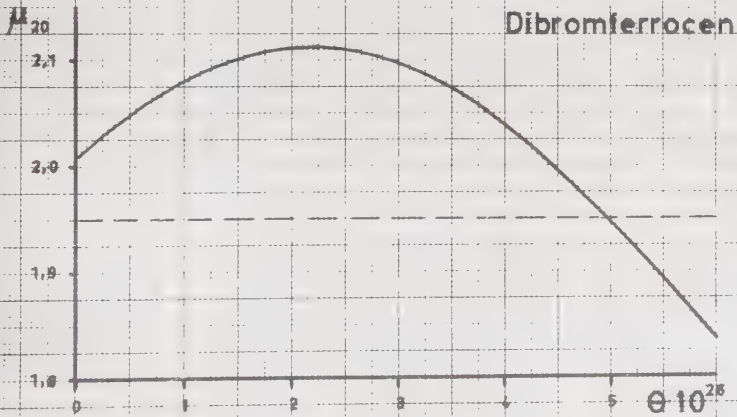
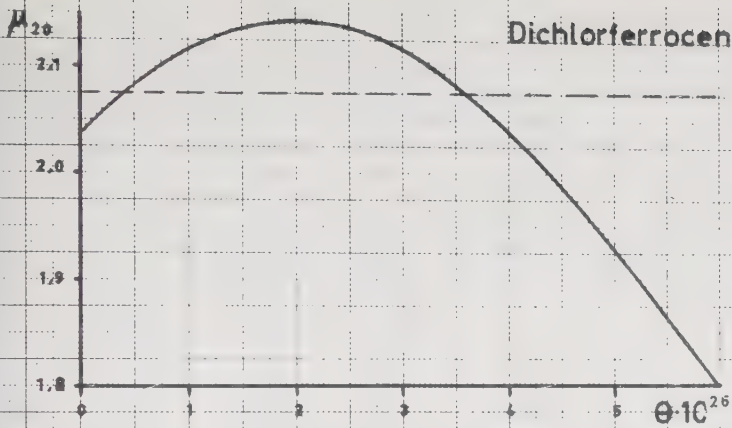
Dibromferrocen

$\varphi = 0^\circ$	$E_e^0 = + 2415 - 298,4 \theta_{C-Br} + 84,10 \theta_{C-Br}^2$
$\varphi = 36^\circ$	$E_e^0 = + 971 - 188,8 \theta_{C-Br} + 48,97 \theta_{C-Br}^2$
$\varphi = 72^\circ$	$E_e^0 = + 1051 - 34,2 \theta_{C-Br} + 15,89 \theta_{C-Br}^2$
$\varphi = 108^\circ$	$E_e^0 = + 97 - 23,0 \theta_{C-Br} + 3,83 \theta_{C-Br}^2$
$\varphi = 144^\circ$	$E_e^0 = + 757 + 32,8 \theta_{C-Br} + 0,56 \theta_{C-Br}^2$

Tabelle 15

Elektrostatische Energien der Extremwerte der Potentialkurven des Dichlor- und Dibromferrocens in Abhängigkeit vom Quadrupolmoment θ_{C-X} .

Die Verringerung der Abstoßungsenergie durch Deformation hängt von der Größe der abstoßenden Energie selbst und damit mittelbar von θ_{C-X} ab, während die sterische Energie und die Größe der Lösungskorrektur unabhängig von θ_{C-X} sind. Die Potentialkurve hängt somit in komplizierter Weise vom Wert des C-Halogen-Quadrupolmomentes ab. Für mehrere Werte von θ_{C-X} als Parameter wird die elektrostatische Energie (nach Tab. 15) und die Deformationsenergie (s. unten) berechnet und über die vollständigen Potentialkurven die Dipolmomente der Dihalogenferrocene (nach Gleichung 7a) bei einer Temperatur erhalten. Tafel 3 zeigt die Dipolmomente der Dihalogenferrocene bei 20° in Abhängigkeit vom vorgegebenen Wert von θ_{C-X} . Mit den gemes-



Tafel 3

Dipolmomente der Dihalogenferrocene bei 20° als Funktion der C-X-Quadrupole

enen Momenten $\mu_{20} = 2,075$ bzw. $\mu_{20} = 1,95$ D ergibt sich
 $\theta_{C-Cl} = 3,60 \cdot 10^{-26}$ und $\theta_{C-Br} = 4,96 \cdot 10^{-26}$ [ese].

abelle 16 enthält die mit diesen Werten berechneten elektro-
 statischen Energien E_e^0 der Dihalogenferrocene. Eine Aufglieder-
 ung nach Art der Wechselwirkungen siehe Tabelle 17.

uffallend ist der starke Anteil der Quadrupol-Quadrupol-Ener-

Dichlorferrocen

		$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 36^\circ$	$\varphi = 72^\circ$	$\varphi = 108^\circ$	$\varphi = 144^\circ$
C-C...C-C		+ 817	0	+ 817	0	+ 817
C-C...C-H		- 153	0	- 153	0	- 153
C-C...C-Cl	E _{DQ}	+ 74	0	+ 74	0	+ 74
	E _{QQ}	+ 68	0	+ 68	0	+ 68
C-H...C-H		+ 566	+ 306	+ 244	+ 44	+ 120
C-Cl...C-Cl	E _{DD}	+ 783	+ 479	+ 149	+ 35	+ 6
	E _{DQ}	0	+ 114	+ 60	+ 1	- 4
	E _{QQ}	+ 1107	+ 666	+ 230	+ 60	+ 9
C-Cl...C-H	E _{DQ}	+ 210	+ 105	- 85	+ 8	- 85
	E _{QQ}	- 1164	- 835	- 219	- 101	+ 100
	E _e ⁰	+ 2308	+ 835	+ 1185	+ 47	+ 952

Dibromferrocen

		$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 36^\circ$	$\varphi = 72^\circ$	$\varphi = 108^\circ$	$\varphi = 144^\circ$
C-C...C-C		+ 817	0	+ 817	0	+ 817
C-C...C-H		- 153	0	- 153	0	- 153
C-C...C-Br	E _{DQ}	+ 62	0	+ 62	0	+ 62
	E _{QQ}	+ 41	0	+ 41	0	+ 41
C-H...C-H		+ 566	+ 306	+ 244	+ 44	+ 120
C-Br...C-Br	E _{DD}	+ 822	+ 495	+ 152	+ 37	+ 6
	E _{DQ}	- 32	+ 132	+ 67	+ 12	- 6
	E _{QQ}	+ 2069	+ 1205	+ 391	+ 94	+ 14
C-Br...C-H	E _{DQ}	+ 301	+ 170	- 71	+ 16	- 95
	E _{QQ}	- 1490	- 1069	- 278	- 126	+ 128
	E _e ⁰	+ 3003	+ 1239	+ 1272	+ 77	+ 934

Tabelle 16

Elektrostatische Energien der Extremwerte der Potentialkurven des Dichlor- und Dibromferrocens in undeformierten Molekülen.

gie bei den prismatischen Konformationen ($\varphi = 0^\circ, 72^\circ, 144^\circ$), der zum größten Teil auf das Konto der C-C -Quadrupole kommt. Die Energie der antiprismatischen Konformationen, die wegen

Dichlorferrocen

	$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 36^\circ$	$\varphi = 72^\circ$	$\varphi = 108^\circ$	$\varphi = 144^\circ$
E_{DD}	+ 783	+ 479	+ 149	+ 35	+ 6
E_{DQ}	+ 284	+ 219	+ 49	+ 9	- 15
E_{QQ}	+ 1241	+ 137	+ 987	+ 3	+ 961
E_e^0	+ 2308	+ 835	+ 1185	+ 47	+ 952

Dibromferrocen

	$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 36^\circ$	$\varphi = 72^\circ$	$\varphi = 108^\circ$	$\varphi = 144^\circ$
E_{DD}	+ 822	+ 495	+ 152	+ 37	+ 6
E_{DQ}	+ 331	+ 302	+ 58	+ 28	- 39
E_{QQ}	+ 1850	+ 442	+ 1062	+ 12	+ 967
E_e^0	+ 3003	+ 1239	+ 1272	+ 77	+ 934

Tabelle 17

Elektrostatische Energie der Extremwerte der Potentialkurven des Dichlor- und Dibromferrocens in undeformierten Molekülen, zusammengefaßt nach Art der Wechselwirkungen.

ihrer wesentlich niedrigeren Gesamtenergie fast ausschließlich das Dipolmoment bestimmen, wird viel weniger von der Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung beeinflusst.

4. Der Einfluß der Deformation des Moleküls.

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit der Ring-Fe-Ring-Achse des Ferrocens als z-Achse ist der Abstand zweier Substituenten $1(x_1, y_1, z_1)$ und $2(x_2, y_2, z_2)$ gegeben durch

$$R_0^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2$$

Bei einer Deformation zur Verkleinerung der Abstoßungsenergie werden beide Substituenten in entgegengesetzter Richtung aus den Ebenen der beiden Ringe um die Winkel α_i herausgebogen. Für kleine Werte von α_i bleiben x_i und y_i annähernd konstant, so daß für den neuen Abstand gilt

$$\begin{aligned} R^2 &= (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + [(z_1 + \Delta z_1) - (z_2 - \Delta z_2)]^2 \\ &= R_0^2 + 2z_0(\Delta z_1 + \Delta z_2) + (\Delta z_1 + \Delta z_2)^2 \quad z_1 - z_2 = z_0 \end{aligned}$$

Die zugehörige Deformationsenergie ist nach (11)

$$E_d = \frac{k_1}{2} \Delta z_1^2 + \frac{k_2}{2} \Delta z_2^2$$

Der Zusammenhang zwischen Δz_1 und Δz_2 ist durch die Bedingung gegeben, daß bei konstanter Deformationsenergie die Abstoßungsenergie ein Minimum und damit R ein Maximum erreicht:

$$\begin{aligned} \frac{dR^2}{d\Delta z_1} &= 2z_0 \left(1 + \frac{d\Delta z_2}{d\Delta z_1} \right) + 2(\Delta z_1 + \Delta z_2) \left(1 + \frac{d\Delta z_2}{d\Delta z_1} \right) \\ &= 2[z_0 + (\Delta z_1 + \Delta z_2)] \left(1 + \frac{d\Delta z_2}{d\Delta z_1} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{dR^2}{d\Delta z_1} = 0 \quad \text{Bedingung für einen Extremwert (Maximum) in } R^2$$

$$\frac{d\Delta z_2}{d\Delta z_1} = -1, \quad \frac{\Delta z_1}{\Delta z_2} = \frac{k_2}{k_1}$$

Mit $\Delta z = \Delta z_1 + \Delta z_2$ wird

$$(20) \quad E_d = \frac{1}{2 \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right)} \Delta z^2$$

zur Erleichterung der Berechnung ist (für kleine Δz !)

$$R^2 = R_0^2 + 2z_0 \cdot \Delta z + \Delta z^2$$

$$= (R_0 + \Delta R)^2$$

$$\Delta R_a \approx \frac{z_0}{R_0} \cdot \Delta z$$

entsprechend gilt für den Abstand der Multipole

$$\Delta R_p \approx \frac{z_0}{R_0} \cdot \frac{\Delta z}{2}$$

Eine genaue Durchrechnung einiger Fälle zeigt, daß für kleine Werte von α , entsprechend kleinen Werten von Δz , die Änderung der Orientierungsfaktoren in (10a) zu vernachlässigen ist, so daß die elektrostatische Energie einer Multipolwechselwirkung dann geschrieben werden kann als

$$E_e = a \cdot R^{-n} \quad n = 3, 4, 5 \quad \text{je nach Wechselwirkung}$$

$$= E_e^0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^n = E_e^0 \left(1 - \frac{\Delta R}{R} \right)^n$$

Da $\Delta R \ll R$, kann die Potenz durch die ersten Glieder der Reihe ersetzt werden:

$$E_e = E_e^0 \left[1 - n \frac{\Delta R}{R} + m \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right] \quad \begin{array}{l} n = \text{zweiter Binominalkoeffizient} \\ m = \text{dritter Binominalkoeffizient} \end{array}$$

für alle Wechselwirkungen der beiden Bindungen

$$21) \quad E_e = \sum E_e^0 - \frac{\Delta R}{R} \sum_i n E_{e_i}^0 + \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \sum_i m E_{e_i}^0$$

Die numerische Durchrechnung zeigt außerdem, daß eine nennenswerte Verminderung der abstoßenden Energie durch die Deformation nur bei unmittelbar benachbarten Substituenten mit Wechselwirkungswinkeln $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 36^\circ$ auftritt. Bei $\psi = 36^\circ$ sind an der Deformation drei Bindungen beteiligt, im Falle einer Halogen-Halogen-Wechselwirkung mit $\psi = 36^\circ$ sogar vier Bindungen (2 C-Cl - und 2 C-H - Bindungen); durch die Beteili-

gung mehrerer Bindungen wird (20) etwas verändert.

Für die Wechselwirkung eines Halogenatoms (1) mit zwei Wasserstoffatomen (2) bei $\psi = \pm 36^\circ$ ist

$$(20a) \quad E_d = \frac{k_1}{2} \cdot \Delta z_1^2 + k_2 \cdot \Delta z_2^2 = \frac{\frac{k_2}{k_1}(k_2 + 2k_1)}{2 \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)^2} \cdot \Delta z^2$$

Entsprechend für die Wechselwirkung dreier Wasserstoffatome:

$$(20b) \quad E_d = \frac{3}{8} k \cdot \Delta z^2$$

Für die Wechselwirkung zweier Halogen- und zweier H-Atome gilt unter der Annahme, daß auch hier $\frac{\Delta z_1}{\Delta z_2} = \frac{k_2}{k_1}$ ist

$$(20c) \quad E_d = k_1 \cdot \Delta z_1^2 + k_2 \cdot \Delta z_2^2 = \left(k_1 + \frac{k_1^2}{k_2}\right) \Delta z_1^2$$

Für die Änderung der Entfernung der Atome gelten in diesem Fall die Gleichungen

$$\Delta R_{XX} \approx \frac{z_O}{R_O} \cdot 2\Delta z_1 \qquad \Delta R_{XH} \approx \frac{z_O \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right)}{R_O} \Delta z_1$$

und entsprechend für die Multipole

$$\Delta R_{XX} \approx \frac{z_O}{R_O} \cdot \Delta z_1 \qquad \Delta R_{XH} \approx \frac{z_O \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right)}{2R_O} \Delta z_1$$

Die Kraftkonstanten sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Die Konstanten der C-H - Bindung sind sämtlich Mittelwerte. Die Umrechnung der Einheiten ergibt

$$k_{Y_{C-H}} = 6,04 \cdot 10^4 \text{ [cal} \cdot \text{\AA}^{-2}]$$

$$k_{Y_{C-Cl}} = 2,44 \cdot 10^4 \text{ [cal} \cdot \text{\AA}^{-2}]$$

$$k_{Y_{C-Br}} = 1,72 \cdot 10^4 \text{ [cal} \cdot \text{\AA}^{-2}]$$

		Benzol		Ferrocen	
C-H	k_v	5,08	[82,83,86]	5,13	[22,23]
	k_r	0,823	[81,82,83]	0,95	[22,23]
	k_γ	0,351	[82,84,85]	0,42	[22,23]
C-Cl	k_v	3,8; 3,94	[31,87]	0,17 ^{x)}	
	k_r	0,37; 0,38	[31,86]		
	k_γ				
C-Br	k_v	3,3; 3,33; 3,0-3,6	[31,86,87]	0,12 ^{x)}	
	k_r	0,28; 0,27	[31,86]		
	k_γ				

Tabelle 18

Kraftkonstanten des Benzols und des Ferrocens (in $10^5 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die mit ^{x)} bezeichneten Werte sind nach (12) abgeschätzt worden.

Die Durchrechnung sei am Beispiel der Wechselwirkung

$\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}$ ($\psi = \pm 36^\circ$) erläutert:

Nach (20a) $E_d = 1,117 \cdot 10^4 \Delta z^2$, $\Delta R_a = 0,890 \Delta z$, $\Delta R_p = 0,471 \Delta z$

Die elektrostatische Energie E_e wird erzeugt durch je zwei

Wechselwirkungen $\mu_{\text{C-Cl}} \cdots \theta_{\text{C-H}}$ ($n = 4$, $m = 6$; $E_e^0 = -70 \text{ cal}$)

und $\theta_{\text{C-Cl}} \cdots \theta_{\text{C-H}}$ ($n = 5$, $m = 10$; $E_e^0 = +343 \text{ cal}$), so daß

$$\text{nach (21)} \quad \Delta E_e = -2869 \frac{\Delta R_p}{R_p} + 6017 \left(\frac{\Delta R_p}{R_p} \right)^2$$

Δz	E_d	R_a	ΔE_s	R_p	ΔR_p	ΔE_e	ΔE
0,00	0,0	3,739	0,0	3,540	0,0000	0,0	0,0
0,01	+ 1,1	3,748	- 2,2	3,545	0,0047	- 3,8	- 4,9
0,02	+ 4,5	3,757	- 4,4	3,549	0,0094	- 7,6	- 7,5
0,03	+10,1	3,766	- 6,6	3,554	0,0141	-11,3	- 7,8
0,04	+17,9	3,775	- 8,7	3,559	0,0188	-15,0	- 5,9
0,05	+27,9	3,784	-10,8	3,564	0,0235	-18,7	- 1,6
0,06	+40,2	3,793	-12,8	3,568	0,0282	-22,3	+ 5,1

Aus einer graphischen Darstellung $\Delta E(\Delta z)$ ergibt sich das Maximum von ΔE zu $\Delta E = -7,9$ cal bei $\Delta z = 0,0265$ Å. Für dieses Δz wird

$$\begin{aligned} E_d &= + 7,9 \text{ cal} \\ \Delta E_s &= - 5,8 \text{ cal} \\ \Delta E_e &= - 10,0 \text{ cal} \\ \hline \Delta E &= - 7,9 \text{ cal} \end{aligned}$$

Ferner ergeben sich die Winkel α , um die die C-Cl - bzw. C-H - Bindung aus den Ringebenen abgelenkt werden, zu $\alpha_{Cl} = 0,64^\circ$ und $\alpha_H = 0,40^\circ$.

Die auf diese Art berechneten Deformationsenergien und Winkel sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

	E_d	ΔE_s	ΔE_e	α_X	α_H
$\psi = 0^\circ$ H...H	+ 5,1	- 4,9	- 5,4		$0,5^\circ$
H...Cl	+ 23,5	- 33,2	- 16,5	$1,25^\circ$	$0,8^\circ$
H...Br	+ 53,0	- 92,5	- 34,0	$2,1^\circ$	$1,05^\circ$
Cl...Cl	+197,6	- 328	-202,5	$3,0^\circ$	
Br...Br	+709	-1808	-668	$6,2^\circ$	
$\psi = \pm 36^\circ$ H...H...H	+ 3,3	- 2,6	- 4,0		$0,3^\circ$
H...Cl...H	+ 7,9	- 5,8	- 10,0	$0,65^\circ$	$0,4^\circ$
H...Br...H	+ 23,0	- 26,0	- 24,0	$1,25^\circ$	$0,6^\circ$
H...Cl...Cl...H	+ 36,8	- 6,2	- 45,5	$1,1^\circ$	$0,7^\circ$
		- 10,4	- 17,3		
H...Br...Br...H	+185	- 150	-182,3	$2,8^\circ$	$0,4^\circ$
		- 59	- 53,7		

Tabelle 19

Änderung der Potentialkurve und der Molekülgestalt durch die Deformation.

Bei zwei Angaben für ΔE_s und ΔE_e bezieht sich die erste auf die X...X-Wechselwirkung, die zweite auf die X...H-Wechselwirkungen.

5. Die Potentialkurven der Ferrocene.

Aus den Werten der Tabellen 10, 11, 13, 16, 19 werden die in den Tabellen 20 - 22 zusammengefaßten relativen Energien der Extremwerte der Potentialkurven im Gaszustand (ΔE_g) berechnet.

E [cal/Mol]		
sterische Energie	C...C	+ 9
	C...H	+ 1
	H...H	+ 131
	E_s	+ 141
elektrostatische Energie	C-C...C-C	+ 817
	C-C...C-H	- 190
	C-H...C-H	+ 178
	E_e	+ 805
Deformationsenergie	E_d	+ 9
Hinderungsenergie	ΔE_g	+ 955

Tabelle 20

Hinderungsenergie des Ferrocens im Gaszustand.

Die sterische Energie der Dihalogenferrocene ist in Tafel 4, die elektrostatische Energie in Tafel 5 dargestellt.

Liegen die Moleküle eines Dihalogenferrocens nicht im Gaszustand vor, sondern sind sie in einem Lösungsmittel gelöst, so ändert sich die Energie einer Rotationsform mit dem Dipolmoment μ_1 gemäß (9a) um den Betrag E_1 . Der „Molekülradius“ a läßt sich aus dem Molvolumen berechnen:

$$a^3 = \frac{3V}{4\pi N_L}$$

Das Molvolumen der Dihalogenferrocene ergibt sich aus dem

Chlorferrocen	E [cal/Mol]	
sterische Energie	C...C	+ 9
	C...H	+ 1
	H...H	+ 105
	Cl...H	+ 90
	E_s	+ 205
elektrostatische Energie	C-C...C-C	+ 817
	C-C...C-H	- 171
	C-C...C-Cl	+ 142
	C-H...C-H	+ 142
	C-Cl...C-H	+ 8
	E_e	+ 938
Deformationsenergie	E_d	+ 23
Hinderungsenergie	ΔE_g	+ 1166

Bromferrocen	E [cal/Mol]	
sterische Energie	C...C	+ 9
	C...H	+ 1
	H...H	+ 105
	Br...H	+ 103
	E_s	+ 218
elektrostatische Energie	C-C...C-C	+ 817
	C-C...C-H	- 171
	C-C...C-Br	+ 102
	C-H...C-H	+ 142
	C-Br...C-H	+ 15
	E_e	+ 905
Deformationsenergie	E_d	+ 39
Hinderungsenergie	ΔE_g	+ 1162

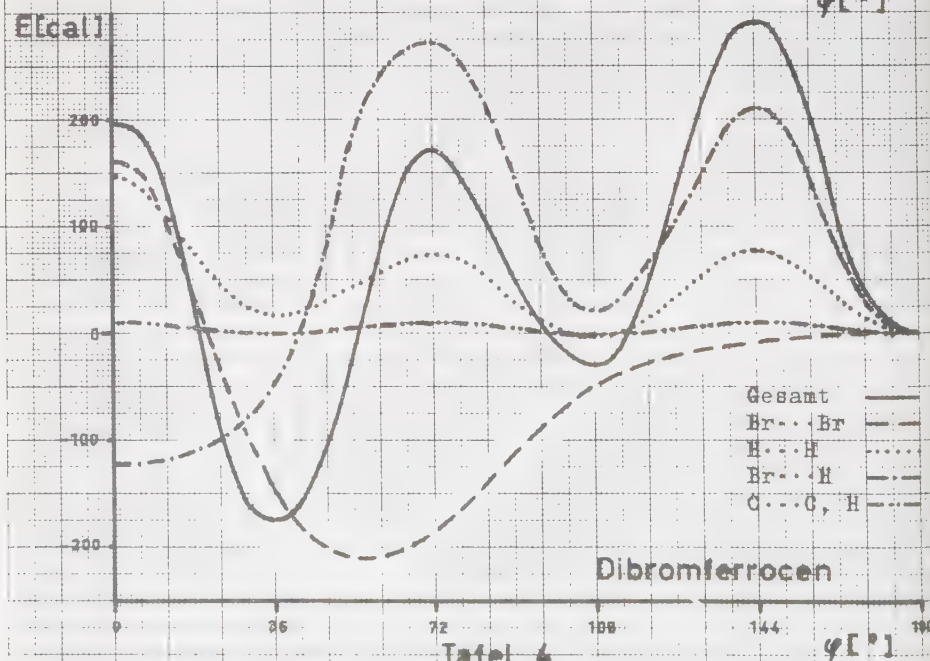
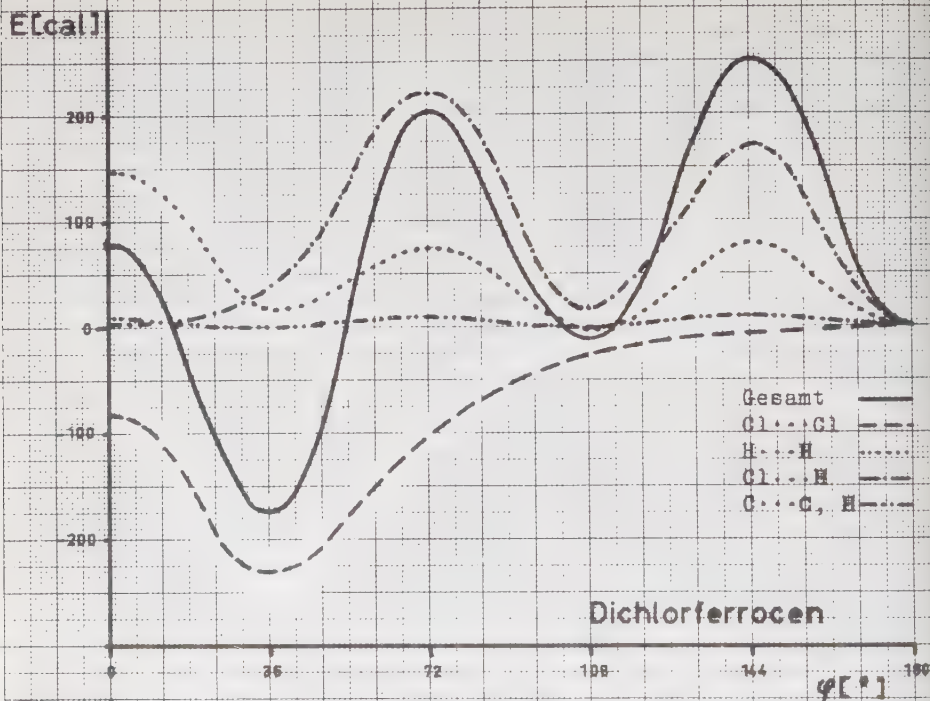
Tabelle 21

Hinderungsenergie der Monohalogenferrocene im Gaszustand.

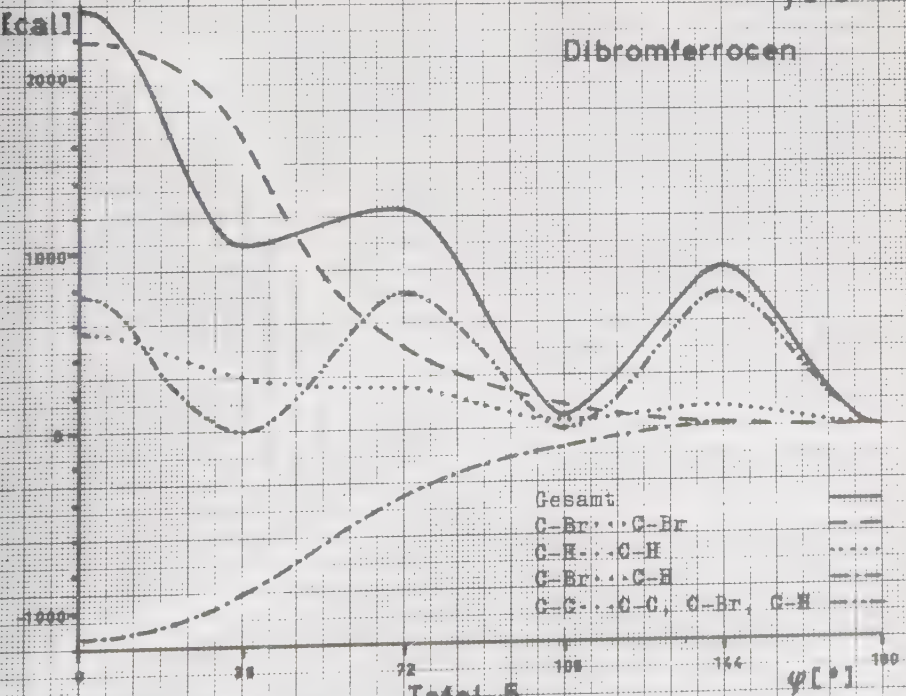
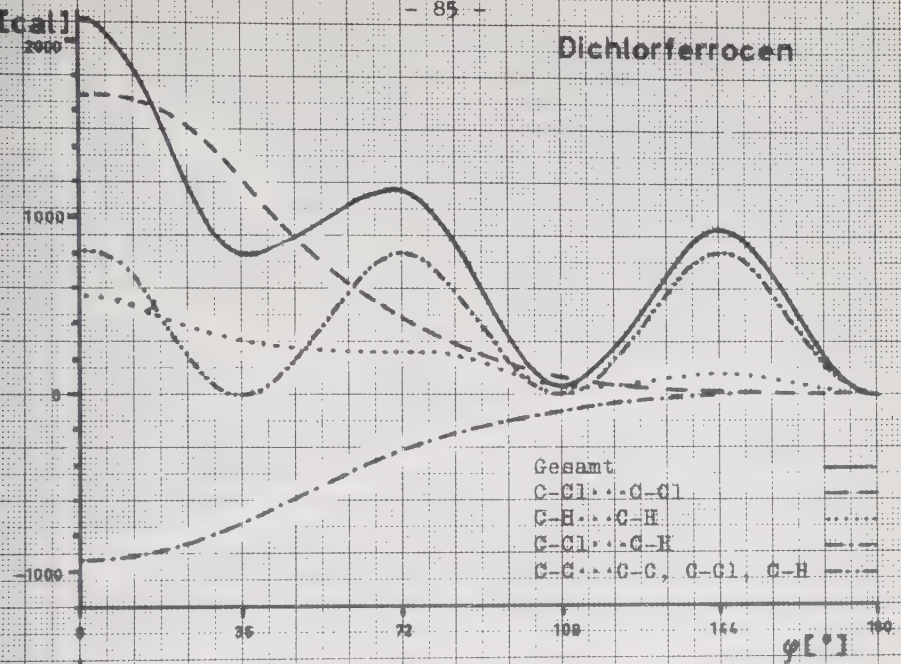
Dichlorferrocen	$\varphi =$	0°	36°	72°	108°	144°
sterische Energie	C...C	+ 9	0	+ 9	0	+ 9
	C...H	+ 1	0	+ 1	0	+ 1
	H...H	+ 146	+ 18	+ 74	- 2	+ 78
	Cl...Cl	- 82	- 230	- 102	- 26	- 6
	Cl...H	+ 4	+ 38	+ 221	+ 17	+ 169
	E_s	+ 78	- 174	+ 203	- 11	+ 251
elektrostatische Energie	C-C...C-C	+ 817	0	+ 817	0	+ 817
	C-C...C-H	- 153	0	- 153	0	- 153
	C-C...C-Cl	+ 142	0	+ 142	0	+ 142
	C-H...C-H	+ 556	+ 304	+ 240	+ 44	+ 116
	C-Cl...C-Cl	+1687	+1213	+ 439	+ 96	+ 11
	C-Cl...C-H	- 934	- 727	- 317	- 93	+ 2
	E_e	+2115	+ 790	+1168	+ 47	+ 935
Deformationsenergie	E_d	+ 192	+ 23	+ 37	0	+ 37
Gesamtenergie	ΔE_g	+2385	+ 639	+1408	+ 36	+1223
Dibromferrocen	$=$	0°	36°	72°	108°	144°
sterische Energie	C...C	+ 9	0	+ 9	0	+ 9
	C...H	+ 1	0	+ 1	0	+ 1
	H...H	+ 146	+ 18	+ 74	- 2	+ 78
	Br...Br	+ 161	- 146	- 185	- 48	- 8
	Br...H	- 121	- 46	+ 272	+ 21	+ 211
	E_s	+ 196	- 174	+ 171	- 29	+ 291
elektrostatische Energie	C-C...C-C	+ 817	0	+ 817	0	+ 817
	C-C...C-H	- 153	0	- 153	0	- 153
	C-C...C-Br	+ 103	0	+ 103	0	+ 103
	C-H...C-H	+ 556	+ 304	+ 240	+ 44	+ 116
	C-Br...C-Br	+2191	+1650	+ 610	+ 143	+ 14
	C-Br...C-H	-1141	- 905	- 369	- 110	+ 13
	E_e	+2373	+1049	+1248	+ 77	+ 910
Deformationsenergie	E_d	+ 673	+ 141	+ 65	0	+ 65
Gesamtenergie	ΔE_g	+3242	+1016	+1484	+ 48	+1266

Tabelle 22

Energie der Extremwerte der Potentialkurven des Dichlor- und Dibromferrocens im Gaszustand.



Tafel 4
Sterische Energie der Dihalogenferrocene



Tafel 5

Elektrostatische Energie der Dihalogenferrocene

partiellen Molvolumen des Ferrocens (aus den Dichten der Lösungen in Benzol [107] folgt $V = 140,9 \text{ cm}^3$) und den Atomvolumina der Halogene. Aus den Molvolumina der Halogenbenzole ergibt sich $V_{\text{Cl}} - V_{\text{H}} = 12,4 \text{ cm}^3$ und $V_{\text{Br}} - V_{\text{H}} = 15,6 \text{ cm}^3$, damit für

$$\text{Dichlorferrocen} \quad a^3 = 6,56 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{Dibromferrocen} \quad a^3 = 6,82 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Für die Dielektrizitätskonstante des n-Decans wird der Wert bei 20° : $\epsilon = 1,9856$ eingesetzt. Bei Änderung der Temperatur ändert sich ϵ und damit E_L , doch ist diese Änderung gering im Vergleich zu den sonstigen Ungenauigkeiten. Die Werte der Lösungsenergie E_L sind in Tabelle 23, die Energien der Extremwerte der Potentialkurven der Dihalogenferrocene in n-Decan in Tabelle 24 zusammengefaßt.

$\varphi =$	0°	36°	72°	108°	144°
Dichlorferrocen	- 438	- 396	- 287	- 151	- 42
Dibromferrocen	- 442	- 400	- 289	- 153	- 42

Tabelle 23

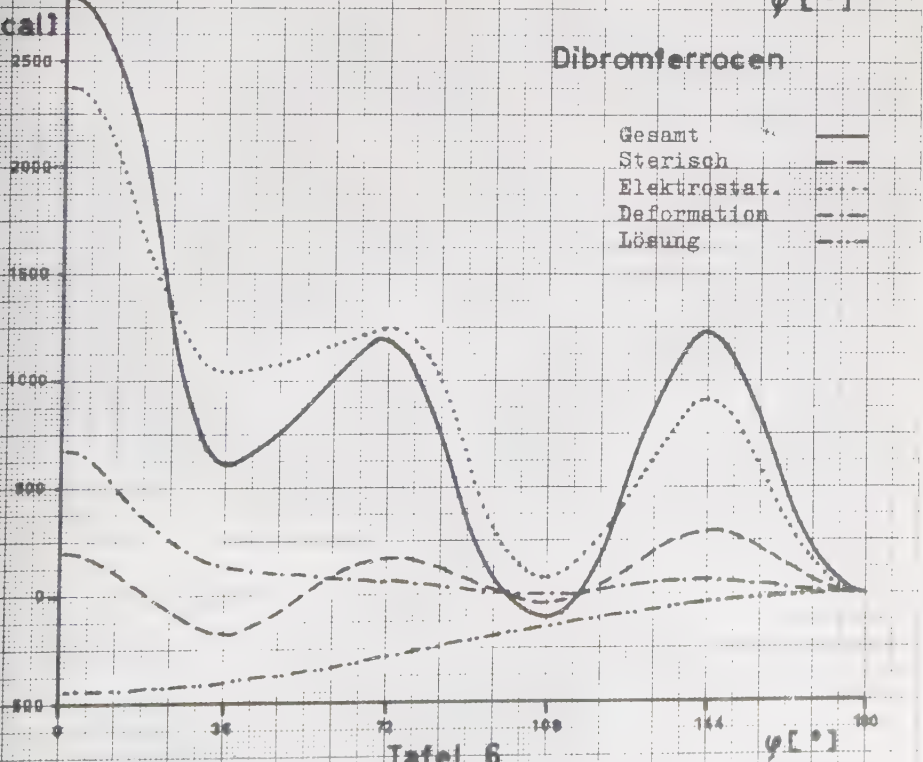
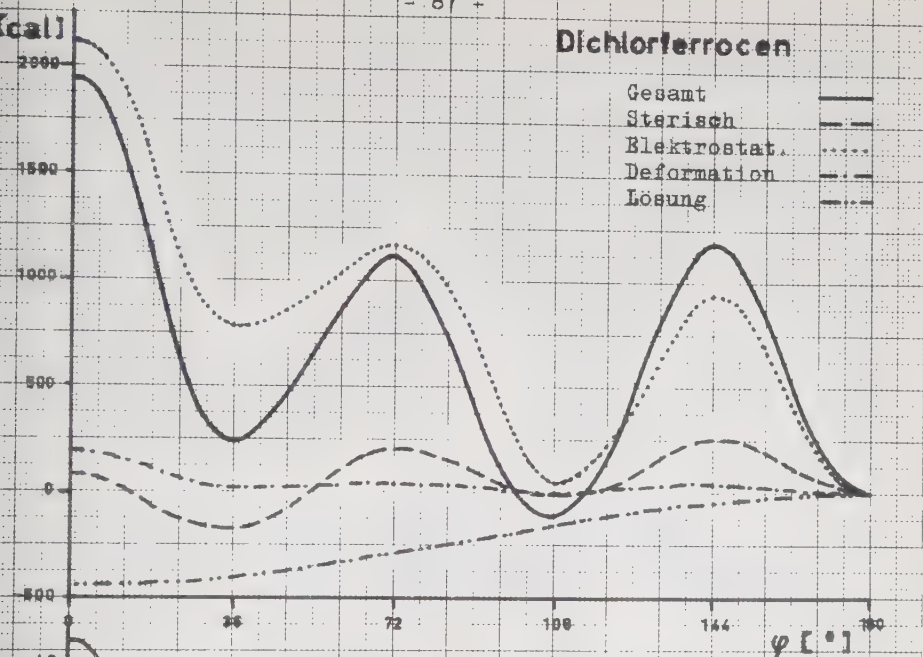
Lösungsenergie der Dihalogenferrocene in n-Decan bei 20° .

$\varphi =$	0°	36°	72°	108°	144°
Dichlorferrocen	+ 1947	+ 243	+ 1121	- 115	+ 1181
Dibromferrocen	+ 2800	+ 616	+ 1195	- 105	+ 1224

Tabelle 24

Energie der Extremwerte der Potentialkurven des Dichlor- und Dibromferrocens in n-Decan.

Die Potentialkurven der Dihalogenferrocene in n-Decan sind in Tafel 6 dargestellt.



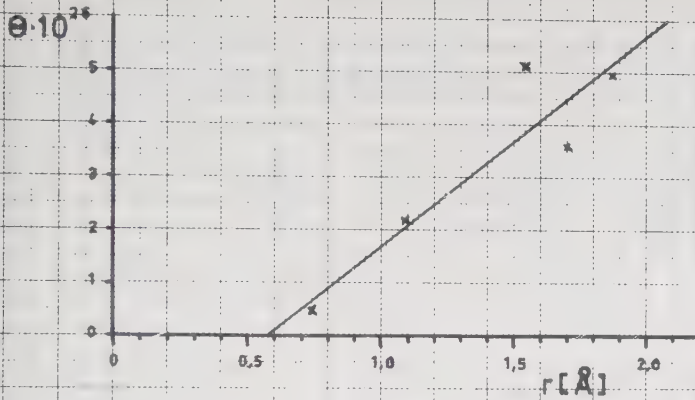
Mit den Energiewerten der Potentialkurven und den Dipolmomenten der Monohalogenferrocene lassen sich nach (7a) die Dipolmomente der Dihalogenferrocene in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen: Tafel 1. Die berechneten Kurven stellen die Meßwerte im Rahmen der Meßgenauigkeit recht gut dar.

Ein Vergleich der Potentialkurven in n-Decan (Tab. 24) mit den empirisch aus der Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente abgeleiteten Energien $E_1 = E_{360}$ und $E_2 = E_{1080}$ zeigt eine verblüffend gute Übereinstimmung:

Dichlorferrocen	empirisch	+ 280;	0	oder 0; - 670
	theoret.	+ 243; - 115		
Dibromferrocen	empirisch	+ 600; - 150		
	theoret.	+ 616; - 105		

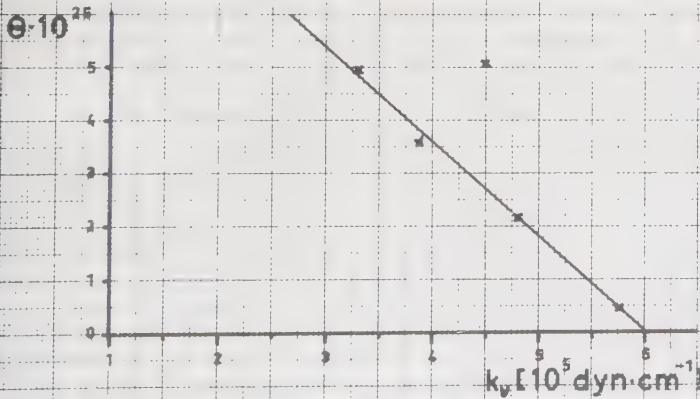
Die größte Abweichung (0 gegen - 115 cal) beim Dichlorferrocen liegt noch innerhalb des durch die Meßfehler der Dipolmessung gegebenen Streubereichs der Energiewerte.

Das Aussehen der Potentialkurve, insbesondere die Höhe der Maxima, hängt stark von der Größe der Quadrupolmomente ab. Es wäre daher wünschenswert, eine empirische Beziehung zwischen dem Quadrupolmoment und anderen Eigenschaften einer Bindung zu suchen. Neben der Bindungslänge bietet sich vor allem die Kraftkonstante der Valenzschwingung an, die noch stärker als die Bindungslänge vom Aufbau der Bindung abhängt. Tafel 7 zeigt die berechneten [78,79] Quadrupolmomente der C-C -, H-H - und C-H - Bindung sowie den gemessenen Wert [108] der H-H - Bindung zusammen mit den in dieser Arbeit abgeleiteten Momenten der C-Cl - und C-Br - Bindung als Funktion der Bindungslänge r , Tafel 8 ebenso als Funktion der Kraftkonstanten k_v . Man erkennt eine allgemeine Zunahme mit r bzw. Abnahme mit



Tafel 7

Quadrupolmomente als Funktion der Bindungslänge



Tafel 8

Quadrupolmomente als Funktion der Kraftkonstanten

k_v . Während die gegen r aufgetragenen Werte ziemlich streuen, liegen die gegen k_v aufgetragenen Werte mit Ausnahme des C-C - Momentes etwa auf einer Geraden. Die Abweichung des C-C - Momentes könnte auf einen unterschiedlichen Charakter der $\text{C-C} \equiv$ -Bindung gegenüber der H-H -, C-H - und C-X -Bindung

deuten, doch ist es sicher verfrüht, anhand des spärlichen und unsicheren Zahlenmaterials weitgehende Voraussagen zu machen. Es bleibt die Tatsache, daß die abgeleiteten Quadrupolmomente der C-Cl - und C-Br - Bindung sich gut an das Moment der H-H - und C-H - Bindung anfügen.

Zusammenfassung

Die Dipolmomente des Chlor- und Bromferrocens werden in n-Decan bei 20° C gemessen. Sie entsprechen etwa den Momenten der Halogenbenzole.

Die Dipolmomente des Dichlor- und Dibromferrocens werden in n-Decan zwischen +5° C bzw. -20° C und +130° C gemessen. Sie sind kleiner als die für den Fall völlig freier Rotation der beiden Ringe zu erwartenden Momente und steigen mit der Temperatur an. Eine empirische Auswertung der gemessenen Momente zeigt, daß die gegenseitige Wechselwirkung der beiden Ringe wesentlich kleiner ist als bei den entsprechenden Dihalogenäthanen. Da die valenztheoretische Untersuchung des Ferrocenmoleküls gezeigt hat, daß die Elektronenverteilung um die Rotationsachse keinen Beitrag zur Rotationsbehinderung leisten kann, folgt daraus, daß die Rotationsbehinderung im Ferrocen kleiner sein muß als die im Äthan.

Die Abhängigkeit der Energie eines Moleküls vom Winkel der inneren Rotation (die Potentialkurve der inneren Rotation) wird auf sterische und elektrostatische Kräfte zwischen nicht direkt aneinander gebundenen Atomen und Bindungen und die unter dem Einfluß dieser Kräfte auftretende Deformation des Moleküls zurückgeführt. Die Beiträge dieser Kräfte zur Energie des Moleküls werden berechnet und gegebenenfalls ihre Abhängigkeit von den Konstanten der betreffenden Bindungen diskutiert. Daraus werden die Potentialkurven der inneren Rotation des Ferrocens, der Mono- und der Dihalogenferrocene berechnet. Beim Ferrocen selbst wird eine nennenswerte Rotationsbehinderung nur durch die elektrostatische Wechselwirkung der Quadrupole der C-C -Bindungen erzeugt. Die aus den Potentialkurven der Dihalogenferrocene berechnete Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente stimmt mit den gemessenen Werten überein.

Literaturverzeichnis

- [1] R.Riemschneider, Z. Naturforsch. 17b, 133 [1962]
- [2] R.Riemschneider u. D.Helm, Ann. 646, 10 [1961]
- [3] R.Riemschneider u. D.Helm, Z. Naturforsch. 16b, 234 [1961]
und frühere Arbeiten
- [4] R.Riemschneider u. D.Helm, Chem. Ber. 89, 155 [1956]
- [5] R.Riemschneider u. K.Petzoldt, Z. Naturforsch. 17b, 785
[1962] und frühere Arbeiten
- [6] R.Riemschneider u. W.Herrmann, Ann. 648, 68 [1961]
- [7] R.Riemschneider, Monatsh. Chem. 90, 658 [1959]
- [8] T.J.Kealy u. P.L.Pauson, Nature 168, 1039 [1951]
- [9] S.A.Miller, J.A.Tebboth u. J.F.Tremane, J. Chem. Soc.
1952, 632
- [10] Übersichten über Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen
des Ferrocens:
 - a. P.L.Pauson, Quart. Rev. 9, 391 [1955]
 - b. E.O.Fischer, Angew. Chem. 67, 475 [1955]
 - c. K.Schlögl, Österr. Chem.-Ztg. 59, 93 [1958]
 - d. K.Plesske, Angew. Chem. 74, 301; 347 [1962]
- [11] R.B.Woodward, M.Rosenblum u. M.C.Whiting, J. Amer. Chem.
Soc. 74, 3458 [1952]
- [12] G.Wilkinson, M.Rosenblum, M.C.Whiting u. R.B.Woodward,
J. Amer. Chem. Soc. 74, 2125 [1952]
- [13] E.O.Fischer u. W.Pfab, Z. Naturforsch. 7b, 377 [1952]
- [14] P.F.Eiland u. R.Pepinsky, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4971
[1952]
- [15] J.D.Dunitz u. L.E.Orgel, Nature 171, 121 [1953]
- [16] J.D.Dunitz, L.E.Orgel u. A.Rich, Acta Cryst. 9, 373 [1956]
- [17] E.A.Seibold u. L.E.Sutton, J. Chem. Phys. 23, 1967 [1955]
- [18] Hedberg, Berndt u. Hamilton, cit. bei Pauson [10a]
- [19] P.A.Akischin, N.G.Rambidi u. T.N.Bredichina, Shur. strukt.
Chim. 2, 476 [1961]; C.A. 1962, 8111e
- [20] E.R.Lippincott u. R.D.Nelson, J. Chem. Phys. 21, 1307
[1953]
- [21] E.R.Lippincott u. R.D.Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 77,
4990 [1955]
- [22] R.D.Nelson, W.G.Fateley u. E.R.Lippincott, J. Amer. Chem.
Soc. 78, 4870 [1956]

- [23] E.R.Lippincott u. R.D Nelson, Spectrochim. Acta 10, 307 [1958]
- [24] W.K.Winter, B.Cornutte jr. u. S.E.Whitcomb, Spectrochim. Acta 15, 1085 [1959]
- [25] H.P.Fritz u. R.Schneider, Chem. Ber. 92, 780 [1959]; 93, 1171 [1960]
- [26] L.M.Epstein, J. Chem. Phys. 36, 2731 [1962]
- [27] E.O.Fischer u. H.P.Fritz, Angew. Chem. 73, 353 [1961]
- [28] E.O.Fischer u. H.Werner, Angew. Chem. 75, 57 [1963]
- [29] E.Ruch u. E.O.Fischer, Z. Naturforsch. 7b, 676 [1952]
E.O.Fischer, Rec. trav. chim. 75, 629 [1956]
E.Ruch, Rec. trav. chim. 75, 638 [1956]
J.W.Linnet, Trans. Far. Soc. 52, 904 [1956]
- [30] W.Moffitt, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3386 [1954]
D.P.Craig, A.Maccoll, R.S.Nyholm, L.E.Orgel u. L.E.Sutton, J. Chem. Soc. 1954, 332
J.Dunitz u. L.E.Orgel, J. Chem. Phys. 23, 954 [1955]
E.M.Schustorowitsch u. M.E.Djatkina, Doklady Akad. nauk SSSR 128, 1234 [1959]
R.E.Robertson u. H.M.McConnell, J. Phys. Chem. 64, 70 [1960]
- [31] Vgl. die Untersuchungen an substituierten Biphenylen:
K.E.Howlett, J. Chem. Soc. 1960, 1055
- [32] Ju.T.Strutskow, Shur. obschtschei chim. 27, 2039 [1957]
- [33] G.D.Hardgrove u. D.L.Templeton, Acta Cryst. 12, 28 [1959]
- [34] F.Jellinek, Z. Naturforsch. 14b, 737 [1959]
- [35] L.N.Mulay, E.G.Rochow u. E.O.Fischer, J. Inorg. Nuclear Chem. 4, 231 [1957]
L.N.Mulay, E.G.Rochow, E.O.Stejskal u. N.E.Weliky, J. Inorg. Nuclear Chem. 16, 23 [1960]
- [36] K.L.Rinehart jr., K.L.Motz u. S.Moon, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2749 [1957]
P.L.Pauson, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2187 [1954]
M.Rosenblum u. R.B.Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5443 [1958]
- [37] S.Mizushima, Internal Rotation and Molecular Configuration, New York 1954
- [38] E.B.Wilson, „Barriers to internal Rotation in Molecules“ in Advances in Chemical Physics 2, 367 [1959]
- [39] A.Pacault u. P.Bothorel, Bull. Soc. chim. France 1956, 217

- [40] C.A.Coulson, Valence, Oxford 1961, S. 365 ff.
- [41] F.H.Westheimer u. J.E.Mayer, J. Chem. Phys. 14, 733 [1946]
und folgende Arbeiten
- [42] E.A.Mason u. M.M.Kreevoy, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5808
[1955]
- [43] I.Miyagawa, J. Chem. Soc. Japan 75, 1162 ff. [1954]; C.A.
1955, 10 830 d
- [44] I.Miyagawa, T.Chiba, Sh.Ikeda u. Y.Morino, Bull. Chem.
Soc. Japan 30, 218 [1957]
- [45] A.DiGiacomo, Ph.D.-Dissertation, Princeton 1953
- [46] A.DiGiacomo u. C.P.Smyth, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1361
[1955]
- [47] M.M.Kreevoy u. E.A.Mason, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4851
[1957]
- [48] P.Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929
C.P.Smyth, Dielectric Behaviour and Structure, New York
1955
R.J.W.LeFèvre, Dipole Moments, London-New York 1953
L.E.Sutton in E.A.Braude u. F.C.Nachod, Determination of
Organic Structures by Physical Methods, New York 1955
- [49] L.Onsager, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 [1936]
J.G.Kirkwood, J. Chem. Phys. 7, 911 [1939]
J.A.A.Ketelaar, Rec. trav. chim. 59, 757 [1940]
C.F.J.Böttcher, Rec. trav. chim. 62, 119 [1943]; 65, 39
[1946]
Th.G.Scholte, Rec. trav. chim. 70, 50 [1951]
- [50] T.Chiba, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 19 [1955]
- [51] I.Miyagawa, J. Chem. Soc. Japan 75, 1057 [1954]; C.A.
1954, 13 297 h
Y.Morino, I.Miyagawa u. T.Haga, J. Chem. Phys. 19, 791
[1951]
A.Neckel u. H.Volk, Z. Elektrochemie 62, 1104 [1958]
J.A.A.Ketelaar u. N.van Meurs, Rec. trav. chim. 76, 437;
495 [1957]
Y.Morino, I.Miyagawa, T.Haga u. S.Mizushima, Bull. Chem.
Soc. Japan 28, 165 [1955]
E.Rutner u. S.H.Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 82, 298 [1960]
- [52] S.Mizushima u. Y.Morino, Phys. Zschr. 38, 459 [1937]
- [53] T.Chiba, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 295 [1955]

- [54] Y.Morino, I.Miyagawa, T.Chiba u. T.Shimozawa, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 222 [1957]
- [55] S.Mizushima, Y.Morino u. T.Shimanouchi, J. Phys. Chem. 56, 324 [1952]
Y.Morino u. E.Hirota, J. Chem. Phys. 28, 185 [1958]
- [56] H.B.Thompson u. C.C.Sweeney, J. Phys. Chem. 64, 221 [1960]
H.B.Thompson u. C.W.Lawson, J. Phys. Chem. 64, 1788 [1960]
- [57] I.Watanabe, S.Mizushima u. Y.Masiko, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 40, 425 [1943]
- [58] H.H.Richmond u. H.Freiser, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2022 [1955]
- [59] L.F.Fieser u. M.Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, Weinheim 1957
- [60] H.A.Stuart, Die Struktur des freien Moleküls, Berlin 1952
- [61] Ju.T.Strutschkow, Doklady Akad. nauk SSSR 110, 67 [1956]; Acta Cryst. 10, 796 [1957]
- [62] D.A.Semenow u. J.D.Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2741 [1957]
- [63] T.L.Hill, J. Chem. Phys. 14, 465 [1946]
- [64] F.London, Z. Phys. Chem. B 11, 222 [1930]; Z. Physik 63, 245 [1930]
- [65] J.Slater u. J.G.Kirkwood, Phys. Rev. 37, 682 [1931]
- [66] K.S.Pitzer, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4505 [1956]
- [67] D.D.Konowalow u. J.O.Hirschfelder, Phys. Fluids 4, 629 [1961]
- [68] E.A.Mason u. W.E.Rice, J. Chem. Phys. 22, 522 [1954]
- [69] H.Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3191 [1932]
- [70] J.T.Vanderslice u. E.A.Mason, J. Chem. Phys. 33, 492 [1960]
- [71] W.L.Gent, Quart. Rev. 2, 383 [1948]
- [72] H.A.Staab, Einführ. in die theoret. organ. Chemie, Weinheim 1960, S. 211
- [73] L.Meyer, Z. Phys. Chem. B 8, 27 [1930]
- [74] C.A.Coulson [40], S. 218 ff.
- [75] H.A.Stuart [60], S.99
- [76] A.D.Buckingham, Quart. Rev. 13, 183 [1959]
- [77] Übersicht über Methoden zur Messung molekularer Quadrupolmomente und ihre Ergebnisse:
A.D.Buckingham [76]
- [78] E.N.Lassettre u. L.B.Dean, J. Chem. Phys. 16, 151; 553 [1948]

- [79] E.N.Lassettre u. L.B.Dean, J. Chem. Phys. 17, 317 [1949]
[80] P.Debye, Phys. Z. 21, 178 [1920]; 22, 302 [1921]
[81] D.F.Hornig, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5772 [1950]
[82] K.W.F.Kohlrausch, Z. Phys. Chem. B 30, 305 [1935]
[83] B.L.Crawford jr. u. F.A.Miller, J. Chem. Phys. 17, 249 [1949]
[84] C.A.Coulson u. S.Senent, J. Chem. Soc. 1955, 1813
[85] F.A.Miller u. B.L.Crawford jr., J. Chem. Phys. 14, 282 [1946]
[86] J.Kahane-Paillous, J. Chim. Physique 57, 1048 [1960]
[87] E.W.Schmid, J.Brandmüller u. G.Nonnenmacher, Z. Elektrochemie 64, 726 [1960]
[88] z.B. H.A.Stuart [60], S. 181 f.
[89] H.Gilman, J.A.Beel, C.G.Brannen, M.W.Bulloch, G.E.Dunn u. L.S.Miller, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1499 [1949]
R.G.Jones u. H.Gilman, Org. Reactions VI, 352 [1951]
[90] A.N.Nesmejanow, E.G.Perewalowa, R.W.Golownja u. O.N.Nesmejanowa, Doklady Akad. nauk SSSR 97, 459 [1954]
R.A.Benkeser, D.Goggin u. G.Schroll, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4025 [1954]
D.W.Mayo, P.D.Shaw u. M.Rausch, Chem. and Ind. 1957, 1388
M.Rausch, M.Vogel u. H.Rosenberg, J. Org. Chem. 22, 900 [1957]
S.J.Goldberg, D.W.Mayo, M.Vogel, H.Rosenberg u. M.Rausch, J. Org. Chem. 24, 824 [1959]
[91] A.N.Nesmejanow, W.A.Ssasonowa u. V.N.Drosd, Chem. Ber. 93, 2717 [1960]
[92] H.Shechter u. J.F.Helling, J. Org. Chem. 26, 1034 [1961]
[93] J.R.Johnson u. S.W.Tompkins, Org. Synth. Coll. Vol. II, 106
[94] E.A.Guggenheim, Trans. Far. Soc. 45, 714 [1949]
J.W.Smith, Trans. Far. Soc. 46, 394 [1950]
G.K.Estok, J. Phys. Chem. 60, 1336 [1956]
[95] Landolt-Börnstein 6. Aufl. II, S. 872, 890
[96] C.P.Smyth u. W.N.Stoops, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3312 [1929]
J.Hadamard, Comptes rendus 204, 1234 [1937]
F.Fairbrother, J. Chem. Soc. 1945, 503
K.Roßwog, Diplomarbeit Freiburg, 1953
L.Hartshorn, J.V.L.Parry u. L.Essen, Proc. Phys. Soc. 68 B, 422 [1955]

- [97] H.O.Jenkins, J. Chem. Soc. 1934, 480
- [98] E.G.Cowley u. J.R.Partington, J. Chem. Soc. 1937, 130
- [99] R.J.W.LeFevre, Trans. Far. Soc. 34, 1127 [1938]
- [100] W.M.Heston u. C.P.Smyth, J. Amer. Chem. Soc. 72, 99 [1950]
- [101] S.O.Morgan u. H.H.Lowry, J. Phys. Chem. 34, 2385 [1930]
R.M.Davies, Phil. Mag. 21, 1 [1936]
W.H.Rodebush, C.R.Eddy u. L.D.Eubank, J. Chem. Phys. 8,
889 [1940]
J.G.Miller, J. Amer. Chem. Soc. 64, 117 [1942]
E.Treiber, J.Schurz u. H.Koren, Monatsh. Chem. 82, 32
[1951]
R.Mecke u. K.Roßwog, Z. Elektrochem. 60, 47 [1956]
- [102] Landolt-Börnstein 6. Aufl. I/3
- [103] J.Y.Beach u. D.P.Stevenson, J. Chem. Phys. 6, 635 [1938]
- [104] I.Watanabe, S.Mizushima u. Y.Morino, Sci. Pap. Inst.
Phys. Chem. Res. Tokyo 39, 401 [1942]
T.Shimanouchi, H.Tsuruta u. S.Mizushima, Sci. Pap. Inst.
Phys. Chem. Res. Tokyo 42, 51 [1944]
H.J.Bernstein, J. Chem. Phys. 17, 258 [1949]; 18, 897
[1950]
W.D.Gwinn u. K.S.Pitzer, J. Chem. Phys. 16, 303 [1943]
J.Powling u. H.J.Bernstein, J. Amer. Chem. Soc. 73,
1815 [1951]
- [105] Interatomic Distances, London [1958]
- [106] S.S.Kabalkina u. L.F.Wereschtschagin, Doklady Akad. nauk
SSSR 131, 300 [1960]
- [107] E.Weiss, Z. anorg. allg. Chemie 287, 236 [1956]
- [108] N.J.Harrick, R.G.Barnes u. P.J.Bray, Phys. Rev. 85, 716

Lebenslauf

Am 27. August 1936 wurde ich, Wolfgang Wucherpfennig, als Sohn des Maschinenbauingenieurs Paul Wucherpfennig in Berlin geboren. 1942 wurde ich eingeschult und wechselte nach 4 Jahren Volksschule auf die Oberschule über. Im Mai 1955 bestand ich die Reifeprüfung und begann im Sommersemester 1955 an der Freien Universität Berlin das Chemie-studium. Nach 6 Semestern bestand ich im Mai 1958 die Diplomvorprüfung und begann im Dezember 1959 unter Leitung von Herrn Prof. R.Riemschneider eine Diplomarbeit über „Untersuchungen über den räumlichen Bau cyclischer Sulfite“. Im Februar 1961 legte ich die Diplomprüfung ab und begann die vorliegende Arbeit, die im November 1963 abgeschlossen wurde.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

W.Broser, G.Engel, K.F.Jahr, K.Kohler, H.Lassen, W.Lautsch, K.R.Mehnert, K.Plieth, B.Reuter, M.Richter, R.Riemschneider, P.W.Schenk, I.Stranski, K.Ueberreiter, K.Vetter, E.Wiesenberger.

